RAFAEL MARINHO BANDEIRA

**Estudos da proteção à corrosão da liga de alumínio AA7075-T6 por revestimentos
a base de polianilina**

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos,
Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi-Filho

SÃO CARLOS

2017

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese de doutorado a todas as pessoas que acreditam no meu trabalho, professores, amigos e colegas, bem como minha mãe, Antônia, meu falecido pai, Luís, meus irmãos, e em especial à minha esposa Mariana e meu filho Pedro Arthur, enfim, a todas essas pessoas que fazem meus dias muito mais felizes. Meu muito obrigado!

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos são muitos e gostaria de começar pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC) que acolhe pessoas de todo o Brasil e procura dar a todos, condições para que a pesquisa na pós-graduação seja feita com qualidade.

Agradeço à FAPESP (Processo nº 2013/03483-2) que financiou este doutoramento com a bolsa e reserva técnica que foram fundamentais para o desenvolvimento e conclusão das pesquisas que realizamos.

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi-Filho pela orientação, discussões enriquecedoras e apoio, permitindo que eu me tornasse um pesquisador mais independente. Agradeço à Julia van Drunen que muito contribuiu para o desenvolvimento desta tese, com discussões e sugestões que facilitaram a realização dos experimentos eletroquímicos e demais caracterizações dos materiais.

Aos professores que contribuíram para minha formação acadêmica e tantos outros que ajudaram com ideias interessantes no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos amigos do laboratório de eletroquímica e outros amigos que fiz na USP e UFSCar: Bott, Thairo, Pedro Martins, Nickson Perini, Wanderson, Amaury (o eterno Pop Star), Nyccolas, Drielly, Nelson, Julia van Drunen, Eduardo Ferreira, Marcelo Delmond, Amanda Garcia, Adriana Queiroz, Waldemir (Pino), Anielli Pasqualetti, Renato, Ricardo Sgarbi, Edivan (Tampico), Rodrigo, Ulisses, Rashida, César Rodrigues, Márcia Paulino, Luiza Nunes, Sajjad, Chakravarthi Mohan e Fábio Ferreira.

Agradeço aos técnicos da USP São Carlos: Valdecir Paganin, Gabriel da Silva, Mauro Fernandes, Jonas Garcia, Paulo Beatrice, Ednelson, Marcelo Calegaro, Márcio de Paula, Aldimar Constante, Wagner Correr e Débora Balogh.

Por fim, agradeço minha família pelo apoio em todos os momentos.

RESUMO

Neste trabalho foram formados, sobre uma superfície de liga de alumínio AA7075-T6, revestimentos de polianilina (PANI) e da blenda polianilina/policloreto de vinila na proporção massa-massa de 1/1 (PANI/PVC 1/1), com diferentes espessuras. Os revestimentos foram avaliados quanto as suas habilidades na proteção da corrosão da liga de alumínio. Utilizou-se uma solução de NaCl 3,5%, como solução corrosiva em todos os ensaios de corrosão. A espessura dos revestimentos de PANI foi variada de 5 a 35 μm e estudou-se a relação entre espessura, rugosidade e hidrofobicidade e a proteção por estes revestimentos. Os revestimentos com espessuras de 12 a 23 μm apresentaram menor rugosidade, maior ângulo de contato e melhor proteção da corrosão verificada por medidas eletroquímicas, tais como espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização linear. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que os revestimentos de PANI são homogêneos e que não exibiam defeitos decorrentes da exposição no ambiente corrosivo. Já a blenda, apresentou um desempenho maior na proteção da corrosão quando comparado com a PANI pura. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização linear mostraram que a blenda possui alta resistência de polarização, com potenciais de corrosão estáveis e deslocados à região anódica para os eletrodos com revestimentos de maior espessura ($26,3 \pm 0,9 \mu\text{m}$). Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e de força atômica, juntamente com a análise de composição por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) contribuíram para entender a maior eficiência de proteção promovida pela blenda.

Palavras-chave: corrosão, polianilina, policloreto de vinila, blenda, liga de alumínio.

ABSTRACT

In this study, an aluminum alloy (AA7075-T6) was coated with polyaniline (PANI) and polyaniline/polyvinyl chloride (PANI/PVC in 1:1 ratio by mass) blend coatings of different thickness. These coatings were evaluated for their ability to protect the aluminum alloy against corrosion. For studying the corrosion of aluminum alloy in saline environment, a 3.5% NaCl solution was used in all the corrosion tests. The thickness of PANI-based films was varied between 5 to 35 μm and the effect of film thickness, roughness and hydrophobicity on the corrosion protection properties of the coatings was evaluated. The coatings with thickness between 12 and 23 μm exhibited lower roughness, higher contact angles and better corrosion protection as confirmed by electrochemical measurements such as electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization. Morphological analysis by scanning electron microscopy confirmed that the PANI coatings are homogeneous and present almost no defects upon exposure to the corrosive environment. Compared to pure PANI coatings, the coatings consisting of PANI/PVC blend presented better performance against corrosion. Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization measurements showed that the blends have high polarization resistance with stable corrosion potentials that are shifted to the anodic region for the electrodes with thicker coatings ($26.3 \pm 0.9 \mu\text{m}$). Surface analysis by scanning electron microscopy, atomic force microscopy and elemental analysis by energy-dispersive X-ray spectroscopy were used to gather information that helped understanding the better corrosion resistance of PANI/PVC coatings.

Keywords: corrosion, polyaniline, polyvinyl chloride, blend, aluminum alloy.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema de síntese da PANI. A solução contendo anilina, ácido sulfúrico e persulfato de amônio é mantida à temperatura de -10 ± 2 °C. O agente oxidante é adicionado e a agitação da solução é mantida por 4 h para obtenção do sal esmeraldina. A polimerização é acompanhada pela mudança na coloração da solução à medida que a cadeia do polímero cresce..... 23
- Figura 2.** Espectro ultravioleta-visível da PANI sintetizada quimicamente e dispersa no solvente N-metil-2-pirrolidona. 31
- Figura 3.** (a) Ilustração da técnica de análise da espessura dos revestimentos de PANI por perfilometria óptica e (b) Dependência da espessura dos revestimentos de PANI com o volume da tinta utilizada da dispersão PANI/NMP..... 32
- Figura 4.** Imagens de perfilometria óptica obtidas para os revestimentos de PANI formados pela deposição das seguintes quantidades em volume da tinta PANI/NMP: (a) 200, (b) 400, (c) 800 e (d) 1000 µL. 34
- Figura 5.** Parâmetros de rugosidade obtidos para os eletrodos recobertos por PANI, sendo formados por diferentes volumes da solução de PANI/NMP depositada sobre liga AA7075-T6..... 37
- Figura 6.** Dependência do ângulo de contato revestimento-água sobre superfícies dos revestimentos formados a partir de diferentes volumes da tinta PANI/NMP. 40
- Figura 7.** (a) Curva de polarização da liga de alumínio AA7075-T6 exposta em solução de NaCl 3,5% e (b, c e d) imagens obtidas por MEV da superfície da liga após formação dos pites. 42
- Figura 8.** Curva do potencial de circuito aberto (PCA) *versus* o tempo de exposição da liga de alumínio AA7075-T6 em solução de NaCl 3,5%. 43

Figura 9. Diagramas de Nyquist da liga de alumínio AA7075-T6 recoberta pela deposição da tinta PANI/NMP, com formação de revestimentos de diferentes espessuras. Os eletrodos foram expostos à solução de NaCl 3,5% por (a) 6, (b) 12, (c) 24, e (d) 48 h, antes do início das medidas.	44
Figura 10. Circuito equivalente utilizado na modelagem dos diagramas de Nyquist obtidos por EIE.	46
Figura 11. Dados obtidos a partir do <i>fitting</i> dos diagramas de Nyquist pelo circuito equivalente após a exposição dos revestimentos por 6, 12, 24 e 48 h em solução de NaCl 3,5%, onde: (a) capacitância do revestimento (C_c), (b) resistência de poro (R_{pore}), (c) resistência à transferência de carga (R_{ct}) e (d) resistência de polarização (R_p).	49
Figura 12. Curvas de polarização linear dos revestimentos obtidos a partir da tinta PANI/NMP com revestimentos de diferentes espessuras e expostos à solução de NaCl 3,5% por (a) 24 e (b) 48 h antes do início da varredura de potenciais.	51
Figura 13. Imagens obtidas, por MEV, dos revestimentos de PANI formados sobre a liga de alumínio AA7075-T6 e que foram submetidos à polarização linear após 48 h de exposição em solução de NaCl 3,5%, sendo eles: (a) PANI200, (b) PANI400, (c) PANI600 e (d) PANI1000.	53
Figura 14. Espectros FTIR da PANI e PVC.	55
Figura 15. Estrutura molecular da PANI, na forma de base esmeraldina, e do policloreto de vinila.	56
Figura 16. Morfologia superficial dos revestimentos por AFM de: (a) PANI (90 μm x 90 μm), (b) PANI (3,2 μm x 3,2 μm), (c) PVC (5 μm x 5 μm) e (d) da blenda PANI/PVC 1/1 (90 μm x 90 μm). Os revestimentos foram formados pela deposição de 800 μL de solução polímero(s) / NMP sobre os substratos.	57

Figura 17. Imagens obtidas por MEV da blenda PANI/PVC 1/1 mostrando (a e b) 2kV, a superfície mais externa do revestimento com escala em 30 e 100 μm , respectivamente; e a estrutura mais interna do revestimento utilizando *Back-scattered Electron Detector* com (c) 5 kV, (d) 15 kV e (e) 20 kV, e escala de 100 μm nas três imagens. A última imagem (f) mostra a distribuição regular dos domínios elípticos da PANI ao longo do revestimento, usando uma potência de 15 kV, com escala de 300 μm 60

Figura 18. Secção transversal do revestimento PANI/PVC 1/1 utilizando uma potência de HV= 5 kV. A imagem insertada indica como estão distribuídos os domínios de PANI e PVC na blenda. A imagem inferior exhibe uma extensão transversal do revestimento e evidencia que ocorre maior distribuição da PANI próximo ao substrato. As regiões claras e escuras foram analisadas por EDX e correspondem aos domínios de PVC e PANI, respectivamente. 61

Figura 19. Secção transversal da blenda PANI/PVC 1/1 e mapeamento da composição química. (a) imagem obtida por MEV indicando a área selecionada para análise por EDX e mapeamento do (b) carbono, (c) cloro e (d) superposição dos mapeamentos de carbono e cloro. 62

Figura 20. Variação da espessura dos revestimentos obtidos pela deposição de diferentes volumes da solução de PANI/PVC 1/1 / NMP sobre os substratos da liga de alumínio. As espessuras dos revestimentos foram obtidas por perfilometria óptica. 63

Figura 21. Imagens obtidas por perfilometria óptica dos revestimentos PANI/PVC 1/1; (a) B200, (b) B400, (c) B600, (d) B800 e (e) B1000. 65

Figura 22. Potencial de circuito aberto (PCA) dos eletrodos revestidos pela blenda PANI/PVC 1/1. 67

Figura 23. (a-e) Diagramas de Nyquist da liga de alumínio AA7075-T6 revestida pela blenda PANI/PVC 1/1 com aplicação de diferentes volumes da solução blenda/NMP, sendo os eletrodos expostos em solução de NaCl 3,5% em diferentes tempos. Em (f) é apresentada uma comparação do comportamento dos diferentes eletrodos após 15 dias de exposição na solução corrosiva. A linha vermelha representa o ajuste aos resultados experimentais. 69

Figura 24. Dados extraídos do *fitting* das curvas de Nyquist pelo circuito equivalente, em que a blenda PANI/PVC 1/1 foi utilizada como recobrimento em diferentes espessuras, sendo os eletrodos expostos em solução de NaCl 3,5% por até 360 h; (a) capacitância do revestimento, (b) resistência de poro, (c) resistência à transferência de carga e (d) resistência de polarização. 74

Figura 25. Curvas de polarização linear dos eletrodos recobertos pela blenda PANI/PVC 1/1 com diferentes espessuras e expostos em solução de NaCl 3,5% após (a) 24 h e (b) 48 h. 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química da liga de alumínio AA7075-T6 (% de massa).....	21
Tabela 2. Nome fornecido a cada eletrodo e volumes utilizados na formação de revestimentos de PANI e da blenda PANI/PVC 1/1.....	25
Tabela 3. Alguns dos parâmetros obtidos a partir do uso do circuito equivalente na modelagem dos diagramas de Nyquist para os eletrodos recobertos pela deposição da tinta PANI/NMP, com formação de revestimentos de diferentes espessuras.	47
Tabela 4. Dados obtidos a partir da extrapolação de Tafel para as curvas de polarização linear dos eletrodos revestidos por PANI com diferentes espessuras.	52
Tabela 5. Parâmetros de rugosidade superficial dos revestimentos PANI/PVC 1/1 obtidos por perfilometria óptica.	65
Tabela 6. Parâmetros extraídos do <i>fitting</i> pelo circuito equivalente para os eletrodos recobertos pela blenda PANI/PVC 1/1.	75
Tabela 7. Resultados obtidos pela extrapolação de Tafel das medidas de polarização linear. ..	77

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS.....	20
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
3.1. Composição e preparo dos substratos da liga de alumínio AA7075-T6.....	21
3.2. Síntese da PANI.....	22
3.3. Preparo dos eletrodos com revestimentos.....	23
3.4. Instrumentação.....	25
3.4.1. <i>Técnicas espectroscópicas</i>	25
3.4.2. <i>Técnicas de microscopia e espessura dos revestimentos</i>	26
3.4.3. <i>Ângulo de contato líquido-superfície sólida</i>	27
3.4.4. <i>Técnicas eletroquímicas</i>	28
4. EFEITO DA RUGOSIDADE E ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS DE PANI NA PROTEÇÃO DA CORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO AA7075-T6	30
4.1. Espectroscopia na região do UV-Vis da PANI.....	30
4.2. Rugosidade e espessura dos revestimentos de PANI.....	31
4.3. Molhabilidade dos revestimentos de PANI	39
4.4. Polarização linear e PCA da liga de alumínio AA7075-T6 sem revestimento	40
4.5. Impedância dos revestimentos de PANI.....	43
4.6. Curvas de polarização linear da liga AA7075-T6 recoberta por PANI.....	50
4.7. Morfologia superficial dos revestimentos de PANI.....	52

5. ESTUDO DA MORFOLOGIA DA BLENDA PANI/PVC E SEU EFEITO NA PROTEÇÃO DA CORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO AA7075-T6	54
5.1. Espectroscopia na região do infravermelho para a PANI e o PVC	54
5.2. Morfologia, análise da secção transversal e espessura dos revestimentos.....	56
5.3. Potencial de circuito aberto dos revestimentos PANI/PVC 1/1.....	66
5.4. Impedância dos revestimentos da blenda PANI/PVC 1/1	67
5.5. Curvas de polarização linear da blenda na proteção da liga AA7075-T6.....	75
6. CONCLUSÕES.....	78

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, houve expressivo aumento da atenção em relação aos estudos da proteção da corrosão, devido à necessidade de prolongar a vida útil de metais e suas ligas. Entre os diversos materiais metálicos, as ligas de alumínio são um dos mais importantes materiais por serem utilizados na produção de automóveis, aeronaves, e diversas aplicações tecnológicas [1, 2].

A liga de alumínio AA7075-T6 (Al, Zn, Mg, Cu, etc.) é uma liga metálica considerada de baixo peso, que possui boas propriedades mecânicas e amplo uso nas indústrias automotiva e aeroespacial [1, 3]. Em relação à sua estabilidade química, uma vez exposta em condições agressivas, tais como fluidos hidráulicos e água do mar, a liga AA7075-T6 sofre corrosão, especialmente por pites e corrosão intergranular. A corrosão por pites se dá, especialmente, devido à presença de cobre e ferro na composição que são pontos preferenciais de ataque corrosivo nessa liga, formando intermetálicos compostos por estes elementos [4].

Além disso, a liga de alumínio AA7075 tem sido amplamente usada pela indústria aeroespacial, devido sua alta resistência mecânica, resistência à fadiga, ductilidade e tenacidade. Entretanto, a presença de cobre aliada à condição T6 promove a formação de corrosão localizada tornando necessário que estudos sejam voltados à passivação desta liga de alumínio [5].

A adição de Cu em ligas Al-Zn-Mg contribui para um aumento da resistência mecânica das ligas de alumínio da série 7XXX. O uso da têmpera T6 favorece o máximo de resistência mecânica, sendo caracterizada pela solubilização e envelhecimento, submetida às temperaturas de ~480 e 120 °C, respectivamente [6, 7].

Os revestimentos de conversão do cromato foram, ao longo do desenvolvimento de tecnologias de proteção da corrosão, uma alternativa convencional para evitar o desgaste corrosivo dos materiais metálicos. Entretanto, o uso de cromo hexavalente (Cr^{6+}) tem sido repudiado por organizações de controle ambiental devido sua toxicidade e isso contribuiu para que houvesse aumento na demanda por revestimentos não tóxicos, mais baratos e eficientes na proteção da corrosão [8].

Diversos tipos de polímeros têm sido estudados e aplicados com sucesso na formulação de tintas, a fim de minimizar os custos com o desgaste de metais, pelo processo da corrosão [9, 10]. Adicionalmente, algumas destas formulações são de fácil processabilidade, baixo custo e boa adesão à superfície metálica [11-14].

Revestimentos orgânicos obtidos a partir de polímeros condutores, tais como polipirrol, (PPy), politiofeno (PTh) e polianilina (PANI) são frequentemente usados com o propósito de inibir a corrosão do alumínio e de suas ligas [15-17]. A PANI é um polímero da classe dos polímeros intrinsecamente condutores, que tem sido aplicada com versatilidade em várias soluções tecnológicas, devido sua condutividade elétrica, processabilidade, fácil síntese e não toxicidade. Um forte atrativo da PANI nos sistemas de proteção da corrosão é sua propriedade redox [18-24].

As propriedades redox da PANI são empregadas por membranas em sensores de pH, eletrocatalise da reação de redução do oxigênio, filmes condutores em dispositivos elétricos, capacitores, baterias, sensores de gás e proteção da corrosão [25-33]. O uso da PANI, como revestimento orgânico para proteção da corrosão, deve-se principalmente, a sua fácil síntese, baixo custo, alta estabilidade, perfil ecologicamente correto e função redox [34, 35].

Existe uma variedade de procedimentos de síntese para a obtenção da PANI, que pode ser alcançada por via química ou eletroquímica. A síntese pelo método químico é

mais vantajosa, em se tratando de possuir maior facilidade do polímero ser aplicado como tinta anticorrosiva sobre diferentes tipos de estruturas metálicas, além do que o polímero poder ser obtido em grandes quantidades.

Quando aplicado sobre um metal, o revestimento de PANI faz a mediação de processos de oxidação/redução, associado ao efeito de dopagem/desdopagem do polímero, possibilitando a passivação da superfície metálica que está recobrindo [36-39].

A PANI, portanto, induz o crescimento e mantém a camada passiva de óxido sobre o substrato metálico, pela redução da sua forma de base esmeraldina (BE) para a PANI na forma de leucoesmeraldina (LE). Na presença de oxigênio, a LE sofre o processo oxidativo e retorna à forma de BE, pela reação de redução do oxigênio. Este ciclo reacional é responsável pelo crescimento da camada de óxido protetora [40].

Em relação à síntese da PANI, foram conseguidos avanços significativos em diversos procedimentos de síntese, desde que MacDiarmid mostrou que a proteção do aço inoxidável é conseguida por recobrimentos com este polímero, sendo que a síntese química possibilitou a aplicação como tinta em produção de larga escala [11].

Mirmohseni e Oladegaragoze sintetizaram quimicamente a PANI e compararam o efeito de proteção do ferro em relação ao uso do revestimento puro de policloreto de vinila, sendo observado que a PANI foi mais efetiva na proteção da corrosão tanto em meio ácido como salino [18].

Apesar de existir inúmeros trabalhos que mostram a proteção da corrosão pela PANI, o mecanismo de proteção por este e outros polímeros condutores ainda não foi completamente elucidado. Algumas hipóteses têm sido apontadas: *i)* O polímero na forma oxidada libera o ânion dopante por um defeito no revestimento e por meio de um mecanismo de redução, elimina o ácido dopante que é solúvel em água; *ii)* A proteção

anódica é conseguida quando uma camada de óxido passivo é formado no metal base; *iii*) A presença de um polímero condutor dopado com o metal próximo à interface revestimento/substrato, gera um campo elétrico que diminui o fluxo de elétrons, e, portanto, reduz a taxa de corrosão ou *iv*) O simples fato do revestimento polimérico apresentar forma densa, com boa adesão e baixa porosidade, leva ao acesso restrito de espécies oxidantes para a superfície metálica [41].

Epstein *et al.* estudaram a proteção da corrosão da liga AA2024-T3 (Al, Cu, Mg, etc.) por revestimentos de PANI no estado de oxidação de base esmeraldina e um segundo revestimento de PANI sulfonada, sendo depositada pelo método *casting* [42]. Eles encontraram uma taxa de corrosão diminuída para a liga exposta em solução NaCl 0,1 mol L⁻¹, levando a uma maior proteção da corrosão. Utilizando análise por espectrometria de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), verificaram haver uma diminuição na concentração do cobre na superfície dos eletrodos recobertos. Segundo os autores, a PANI permitiu a extração do cobre da superfície da liga AA2024-T3, diminuindo o par galvânico entre o cobre e o alumínio, que normalmente leva à corrosão acelerada da liga AA2024-T3.

Kamaraj *et al.* eletrodepositaram PANI sobre a liga AA7075 e mostraram que o recobrimento de PANI não foi protetor, devido à presença de rachaduras no revestimento, que levou a ataque localizado da liga de alumínio [20, 43]. Os autores concluíram que a presença de rachaduras na morfologia dos revestimentos de PANI foi responsável pelo baixo desempenho do polímero como agente de proteção da corrosão. Portanto, um dos principais problemas associados ao uso da PANI é a presença de defeitos nos revestimentos, que leva à acelerada migração do eletrólito verificada nos ensaios eletroquímicos, causando corrosão acelerada na interface PANI/substrato.

Em alguns casos, a resistência do efeito da porosidade foi melhorada com a adição de cério, na formação de filmes híbridos [20, 43, 44]. Entretanto, é de fundamental importância entender acerca destes defeitos e responder questões relativas à formação dos poros e propor ajustes que visem diminuir sua incidência nos revestimentos de PANI.

É sabido que os revestimentos de PANI fornecem melhorias à proteção da corrosão, com a formação de uma camada passiva de óxido sobre a superfície de certos metais e ligas metálicas [35, 37, 45, 46]. Lu *et al.* removeram o revestimento de PANI da superfície do aço carbono e analisaram a camada cinzenta de óxido sobre o substrato, pela técnica de XPS. De acordo com os autores, os resultados obtidos indicaram a presença do óxido de ferro como Fe_2O_3 , sendo predominante em relação ao Fe_3O_4 [47].

Em relação à PANI, não se sabe com certeza qual a influência da espessura dos revestimentos nas propriedades de proteção da corrosão. Kraljić *et al.* têm sugerido que, sendo o revestimento de PANI poroso, a proteção da corrosão depende da quantidade de PANI e da qualidade da camada de óxido protetora formada [14]. Eles esperavam que camadas mais espessas oferecessem maior proteção da corrosão por um período de tempo maior. Contudo, foi constatado em outros trabalhos que revestimentos de PANI com maior espessura são mais susceptíveis ao aumento da rugosidade e presença de rachaduras, que poderia comprometer o efeito da proteção da corrosão [20, 48].

Martins *et al.* eletrodepositaram PANI sobre substratos de alumínio e verificaram que revestimentos finos ($0,8\ \mu\text{m}$) apresentaram uma estrutura semelhante a uma “couve” independentemente do processo de formação dos filmes [49]. Eles observaram ainda que não houve um aumento da resistência à corrosão quando analisadas as curvas de polarização da liga, com e sem revestimento. Dessa forma,

tanto revestimentos espessos, quanto finos, podem conduzir ao aumento da difusão de espécies corrosivas para dentro do recobrimento, dependendo da morfologia do revestimento formado. Por outro lado, o efeito de barreira poderia ser mais significativo em revestimentos espessos, adquirindo superfícies uniformes, com baixa rugosidade superficial, e diminuição acentuada da difusão no revestimento.

Atualmente, mudanças realizadas nos revestimentos a base de PANI têm por objetivo modificar suas estruturas morfológicas, tornando possível diminuir a porosidade intrínseca dos revestimentos. A literatura reporta um razoável número de trabalhos relacionados ao uso de blendas a base de PANI com a utilização, por exemplo, de materiais como o polimetil-metacrilato, epóxi e látex, para desenvolver revestimentos com melhor proteção da corrosão e que possuam menor porosidade [29, 50-53].

De fato, é necessário diminuir a porosidade nos revestimentos de PANI, mas, ao mesmo tempo, manter o contato entre a PANI e a superfície metálica a ser protegida [51]. A literatura contém uma série de trabalhos em que ocorre a formulação de tintas a partir do uso de blendas a base de PANI, que deslocam o potencial de corrosão para a região anódica, produzindo uma camada de óxido protetor na interface revestimento/metal [54-56].

Recentemente, Bandeira *et al.*, estudando o uso da blenda de polianilina/policloreto de vinila (PANI/PVC), verificaram que o aço 1010 apresentou maior resistência à corrosão quando comparada à proteção da PANI e PVC puros [57]. Neste trabalho, os autores observaram que um efeito na disposição da PANI e do PVC na blenda estaria levando ao melhor desempenho na proteção da corrosão, com a formação de uma camada passiva de óxido de ferro. Embora o estudo tenha mostrado que a proteção do aço foi efetiva com a blenda, principalmente, na proporção massa-

massa de 1/1, não foi estudada a estrutura morfológica do revestimento em detalhes para melhor compreender o efeito de proteção no aço.

Neste trabalho, foi investigado o efeito da rugosidade e espessura dos revestimentos de PANI, para a proteção da corrosão da liga de alumínio AA7075-T6. O comportamento da PANI, em relação ao efeito de proteção da corrosão, foi estudado por técnicas eletroquímicas, como polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Estudou-se, também, o uso da blenda PANI/PVC 1/1 na proteção da corrosão, em relação à influência da morfologia e espessura dos revestimentos. Para isso os revestimentos foram caracterizados por técnicas de espectroscopia e microscopia, e a análise da corrosão foi acompanhada por testes como potencial de circuito aberto (PCA), EIE e polarização linear. Todos os experimentos eletroquímicos desenvolvidos neste trabalho foram realizados em solução de NaCl 3,5%.

2. OBJETIVOS

➤ O principal objetivo deste trabalho foi estudar a resistência à corrosão e características dos revestimentos formados a partir de polianilina (PANI) e da blenda polianilina/policloreto de vinila (PANI/PVC) sobre a liga de alumínio AA7075-T6.

Tendo em vista o principal objetivo deste trabalho foram estabelecidas algumas metas que possibilitassem o desenvolvimento da pesquisa:

- Estudar o desempenho do revestimento de PANI na proteção da corrosão da liga de alumínio AA7075-T6;
- Verificar a influência da espessura, rugosidade e hidrofobicidade dos revestimentos de PANI na proteção da corrosão;
- Entender como os revestimentos de PANI absorvem água e como contribuir para evitar o aparecimento de poros nestes revestimentos;
- Verificar como ocorre a distribuição da PANI e do PVC na blenda PANI/PVC 1/1;
- Compreender como a disposição dos domínios de PANI e PVC, na blenda, influenciam na proteção da corrosão da liga de alumínio AA7075-T6;
- Estudar a influência da espessura da blenda na proteção da corrosão.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Composição e preparo dos substratos da liga de alumínio AA7075-T6

A liga de alumínio AA7075-T6 foi comprada na forma de uma barra, nas dimensões de 29 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento, da empresa *CEFAL Comercial Metalúrgica LTDA*, sendo obtida com certificação. A **Tabela 1** apresenta a composição química da liga fornecida pelo fabricante.

A barra foi cortada em discos com uma área geométrica de $6,6 \pm 0,05 \text{ cm}^2$ e espessura de 0,6 cm. Os discos foram polidos com papéis de carbetto de silício de granulometria 800, 1200, 1500 e 2000 mesh, nessa sequência, para remover possíveis riscos da superfície. Em seguida, realizou-se um polimento mais fino, com suspensões de alumina com granulometrias de 9, 3, 1 e $0,05 \mu\text{m}$, nessa ordem.

Não foi realizado nenhum pré-tratamento químico sobre o substrato. Após o polimento, os discos foram limpos por sonicação em acetona pura e água deionizada por 10 min em cada solvente, a fim de remover qualquer espécie contaminante da superfície dos eletrodos. Por fim, os substratos foram secos com gás nitrogênio e sempre utilizados imediatamente após este processo, com a deposição da tinta anticorrosiva.

Tabela 1. Composição química da liga de alumínio AA7075-T6 (% de massa).

Al	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Ti	Fe	Si
88,71	5,87	2,72	1,75	0,28	0,23	0,21	0,17	0,06

Fonte: CEFAL Comercial Metalúrgica LTDA.

3.2. Síntese da PANI

Todos os reagentes utilizados na síntese da PANI foram de grau analítico, sendo empregado o método de síntese química [58]. A PANI foi o principal polímero a ser utilizado neste trabalho, sendo tratada após síntese, para obtê-la na forma de base esmeraldina.

Na síntese da PANI, foram misturados 20 mL de anilina bidestilada (*Sigma Aldrich* 99,5%) em 500 mL de solução etanólica de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ (*Merck* 95-97%). A oxidação do monômero de anilina foi promovida pela adição gota-a-gota de 20 mL do agente oxidante persulfato de amônio 2,5 mol L⁻¹ (*Sigma Aldrich* 98%).

A síntese foi conduzida em banho termostático à temperatura de -10 ± 2 °C. A solução foi agitada por 4 h, culminando na obtenção de um pó verde esmeralda (sal esmeraldina - forma condutora da PANI), sendo, posteriormente, lavado com 300 mL de acetona pura e filtrado a vácuo.

A **Figura 1** mostra o esquema montado para síntese da PANI e obtenção do polímero na forma de sal esmeraldina. Posteriormente, o pó residual dopado foi adicionado à solução de hidróxido de amônio 1 mol L⁻¹ (*Sigma Aldrich* 28-30%) e agitado por 24 h à temperatura de 25 °C, a fim de obter a PANI na forma de base esmeraldina, que é a forma não dopada deste polímero.

Por fim, o pó residual foi lavado abundantemente com água deionizada durante o processo de filtração, seco à temperatura de 60 °C por 24 h e macerado para obter um pó fino que facilitasse a dispersão em solvente.

Figura 1. Esquema de síntese da PANI. A solução contendo anilina, ácido sulfúrico e persulfato de amônio é mantida à temperatura de -10 ± 2 °C. O agente oxidante é adicionado e a agitação da solução é mantida por 4 h para obtenção do sal esmeraldina. A polimerização é acompanhada pela mudança na coloração da solução à medida que a cadeia do polímero cresce.

Fonte: Autoria própria.

3.3. Preparo dos eletrodos com revestimentos

A obtenção da tinta de PANI (estado de oxidação base esmeraldina) foi realizada a partir da dispersão do pó no solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) (*Sigma Aldrich*), sob agitação magnética por 1 h. A tinta composta pela dispersão da PANI em NMP foi preparada a partir da concentração de 30 g mL^{-1} (30 mL de NMP para cada 1 g de pó de PANI), sendo a solução filtrada, posteriormente, em membrana de celulose de baixa porosidade ($0,45 \text{ }\mu\text{m}$), para eliminar qualquer aglomerado polimérico não disperso no processo de agitação da tinta.

Foi verificada boa dispersão da PANI no solvente principalmente em função do pó ter sido previamente macerado, além da lenta adição deste no solvente. A filtragem da tinta contribuiu para que os revestimentos produzidos pudessem ter bom aspecto

físico como será observado nos resultados que serão apresentados mais a frente, nas imagens de perfilometria óptica e microscopia eletrônica de varredura.

Com os substratos limpos e secos com gás nitrogênio, cada eletrodo foi recoberto pelo método *casting*, com um volume específico da tinta PANI/NMP, sendo secos em estufa à temperatura de 60 ± 2 °C, por 12 h.

Antes de colocar os eletrodos dentro da estufa, foi ajustada uma placa de vidro, para servir de suporte aos eletrodos. Esta placa foi nivelada com um prumo de nível, a fim de evitar heterogeneidade em termos da espessura dos revestimentos pelo efeito de escoamento da tinta em caso de desnível.

A preparação dos revestimentos de PVC e da blenda PANI/PVC 1/1 seguiu o mesmo procedimento de preparação dos recobrimentos de PANI, com pequenas mudanças que serão descritas abaixo. Para efeito comparativo, entre a morfologia dos revestimentos de PANI, PVC e blenda, foram produzidos revestimentos de PVC pela adição do volume de 800 µL de tinta PVC/NMP sobre os substratos, seguindo a proporção de 30 mL de NMP para cada 1 g de polímero.

Na preparação da tinta da blenda PANI/PVC 1/1 foi utilizado 0,5 g de PANI e 0,5 g de PVC, para serem dispersos em 30 mL de NMP. Neste caso, o PVC foi disperso por 15 min antes da adição do pó de PANI, que continuou sendo agitado por mais 45 min. Em seguida a dispersão foi filtrada conforme ocorreu com a tinta da PANI.

Para facilitar a identificação dos diferentes eletrodos formados por vários volumes da tinta de PANI e mistura PANI/PVC 1/1, foram dados nomes especiais para identificação destes eletrodos, como indicado na **Tabela 2**.

Tabela 2. Nome fornecido a cada eletrodo e volumes utilizados na formação de revestimentos de PANI e da blenda PANI/PVC 1/1.

Volume (μL)	PANI	Blenda PANI/PVC 1/1
200	PANI200	B200
400	PANI400	B400
600	PANI600	B600
800	PANI800	B800
1000	PANI1000	B1000
1200	PANI1200	-

Fonte: Autoria própria.

3.4. Instrumentação

3.4.1. Técnicas espectroscópicas

Os polímeros foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), no modo transmissão, utilizando um espectrômetro SHIMADZU, modelo IRAaffinity-1. As amostras foram misturadas com KBr, maceradas e analisadas na forma de pastilhas, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Uma pastilha de KBr, sem polímero, foi utilizada como referência durante a análise. As medidas de espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) foram realizadas em um espectrômetro SHIMADZU, modelo UV 3600, usando NMP como linha de base. As amostras foram analisadas no intervalo de 900 a 200 nm, com taxa de varredura de 200 nm min^{-1} .

3.4.2. Técnicas de microscopia e espessura dos revestimentos

Os revestimentos de PANI foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Zeiss modelo LEO 440, operando a 20 kV, que utilizava um detector Si(Li) da Pentaflét.

Antes de obter as imagens, da superfície dos revestimentos de PANI, as amostras foram expostas por 48 h em solução NaCl 3,5%, sendo estes eletrodos lavados e secos com gás nitrogênio antes da deposição do fino filme de ouro. Após limpeza, os eletrodos foram recobertos com uma fina camada de ouro e deixados em dessecador a vácuo, até a disposição destes dentro do equipamento para obtenção das imagens. O filme de ouro foi depositado via vaporização por feixe de elétrons a vácuo, por um sistema de revestimento BAL-TEC modelo 020. As imagens foram adquiridas com um detector de elétrons secundários e o equipamento estava à pressão de $\sim 1 \times 10^{-6}$ atm.

As imagens obtidas por MEV, correspondentes à blenda PANI/PVC 1/1, foram realizadas utilizando um MEV Inspect F50 (FEI) acoplado a um analisador EDX modelo Apollo X SDD (EDAX), que tornou possível verificar a presença de domínios dentro da blenda. As amostras da blenda foram, também, recobertas com uma fina camada de ouro, para facilitar a visualização da morfologia da blenda.

As imagens obtidas por AFM foram realizadas utilizando um equipamento Nanosurf modelo flexAFM e um controlador C3000, no modo contato, que possibilitou investigar a presença de poros e/ou outros defeitos como rachaduras e aglomerados, fornecendo informações sobre o aspecto morfológico e presença de fase na superfície dos revestimentos da PANI, PVC e blenda PANI/PVC 1/1.

A análise de perfilometria óptica foi executada utilizando um perfilômetro óptico *NANOVEA* (modelo PB1000). As imagens obtidas foram utilizadas para

determinar os valores de alguns parâmetros da rugosidade superficial dos revestimentos da PANI e da blenda PANI/PVC 1/1. A área examinada foi de 1cm^2 , que é correspondente à área de contato dos revestimentos no meio corrosivo, nos testes eletroquímicos. Nesta análise, foi utilizado um filtro compatível com o ISO 25178 (filtro Robust Gaussian, $250\text{ }\mu\text{m}$) para análise da textura da superfície na obtenção dos parâmetros de rugosidade [59].

A espessura dos revestimentos, resultante da aplicação de diferentes volumes da tinta sobre o substrato, foi medida usando o mesmo perfilômetro descrito anteriormente. Para os testes de espessura, os revestimentos foram cortados no centro de cada eletrodo e analisados pela varredura do perfilômetro, entre o topo da superfície de cada revestimento e a base do substrato, determinando, dessa forma, a espessura de cada revestimento.

3.4.3. *Ângulo de contato líquido-superfície sólida*

Os ângulos de contato foram medidos com um tensiómetro KSV CAM200 à temperatura ambiente ($\sim 23\text{ }^{\circ}\text{C}$). Foi utilizada água deionizada como líquido no teste. Os ângulos de contato foram analisados sobre os revestimentos com diferentes espessuras, utilizando o volume fixo de $5\text{ }\mu\text{L}$ de água. Para cada eletrodo foram realizadas medidas de ângulo de contato em 5 pontos diferentes na superfície dos revestimentos.

3.4.4. Técnicas eletroquímicas

As medidas obtidas por EIE foram realizadas com um potenciostato/galvanostato da Metrohm Autolab (modelo PGSTAT30) equipado com um analisador de resposta em frequência (módulo FRA2). Nesta técnica, foi utilizado o sistema eletroquímico convencional de três eletrodos, empregando uma célula de vidro e solução eletrolítica de NaCl 3,5% (pH = 6,4), para simular o meio corrosivo.

Os eletrodos de trabalho empregados foram discos da liga de alumínio AA7075-T6 com revestimento. A área de contato do eletrodo de trabalho com o meio corrosivo foi delimitada por um o-ring em 1 cm² do total da área recoberta do substrato. O contra eletrodo foi uma placa de platina (3 cm²) e o eletrodo de referência foi o Ag/AgCl saturado em solução KCl. As medidas foram conduzidas no modo potenciostático no potencial de circuito aberto (PCA). Foi aplicado um sinal de perturbação sobre o valor do PCA em ± 20 mV de amplitude e um intervalo de frequências de 10⁶ a 10⁻² Hz, com a aquisição de 10 frequências por década.

As medidas de EIE foram realizadas com intervalos de 6, 12, 24, e 48 h de exposição dos eletrodos na solução salina. Os valores de PCA foram previamente obtidos antes de cada medida EIE, a fim de verificar a estabilidade do potencial antes de iniciar cada análise. Os dados obtidos por EIE foram analisados e simulados por um circuito equivalente, coerente com as características físicas dos revestimentos, utilizando o software Nova 1.11 da Autolab.

Os testes de polarização linear foram conduzidos após 24 e 48 h de exposição dos eletrodos em solução de NaCl 3,5% e utilizando uma velocidade de varredura de 1,0 mV s⁻¹. A instrumentação eletroquímica, eletrodos de trabalho, referência e contra foram os mesmos utilizados nos experimentos de impedância, descrito acima.

Adicionalmente, foram realizadas medidas de PCA para os revestimentos da blenda, a fim de verificar a estabilidade do potencial de corrosão ao longo do tempo de exposição na solução salina.

4. EFEITO DA RUGOSIDADE E ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS DE PANI NA PROTEÇÃO DA CORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO AA7075-T6

4.1. Espectroscopia na região do UV-Vis da PANI

Dependendo do estado de oxidação, ou nível de dopagem, das cadeias da PANI, suas bandas de absorção no ultravioleta-visível podem ser deslocadas para maiores ou menores comprimentos de onda [60-62]. Por esta razão, a espectroscopia UV-Vis foi utilizada para caracterizar a PANI obtida pelo método de síntese química. Quando dispersa em NMP, a PANI no estado de oxidação base esmeraldina (BE) apresenta duas bandas características, como pode ser observado na **Figura 2**. A primeira banda em 325 nm é devido às transições π - π^* de elétrons nos anéis benzenóides (também chamado de banda B), sendo associada a uma função de interações intercadeias. A segunda banda em 633 nm, conhecida como banda Q, é atribuída à excitação de elétrons do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) dos anéis benzenóides (HOMO_b) para o menor orbital molecular desocupado (LUMO) dos anéis quinóides (LUMO_q). A razão da intensidade nos máximos das bandas Q e B (Q/B) é exatamente a razão entre a quantidade de unidades quinóides e benzenóides nas cadeias da PANI. Uma razão Q/B típica para a PANI na forma de base esmeraldina e dispersa em NMP é de $0,86 \pm 0,05$, quando feita dispersões onde a concentração da PANI é $< 1\%$ em massa [60]. Para a dispersão da PANI que preparamos, a razão Q/B foi de $0,87 \pm 0,02$, o que confirma a presença do polímero como base esmeraldina.

Figura 2. Espectro ultravioleta-visível da PANI sintetizada quimicamente e dispersa no solvente N-metil-2-pirrolidona.

Fonte: Adaptado de R. M. BANDEIRA, *et al.*, *Electrochimica Acta*, 240 (2017) 215-224.

4.2. Rugosidade e espessura dos revestimentos de PANI

A espessura dos revestimentos de PANI foi controlada a partir da deposição específica de volumes da tinta sobre cada substrato da liga AA7075-T6. A **Figura 3a** mostra um diagrama esquemático que ilustra como foi determinada a espessura dos revestimentos por perfilometria óptica. A **Figura 3b** apresenta os valores de espessura dos revestimentos de PANI em função do volume de tinta de PANI, depositada sobre os substratos de alumínio.

Foi verificado um aumento regular da espessura dos revestimentos com o aumento do volume da solução PANI/NMP depositada. Esta observação é simples, embora conveniente, e demonstra que houve um controle no aumento da espessura dos revestimentos poliméricos por um simples ajuste do volume da solução depositada.

Figura 3. (a) Ilustração da técnica de análise da espessura dos revestimentos de PANI por perfilometria óptica e (b) Dependência da espessura dos revestimentos de PANI com o volume da tinta utilizada da dispersão PANI/NMP.

Fonte: Adaptado de R. M. BANDEIRA, *et al.*, *Electrochimica Acta*, 240 (2017) 215-224.

A rugosidade do revestimento é um fator importante que influencia nas propriedades de proteção da corrosão e, também, pode interferir em outras propriedades, tais como adesão, hidrofobicidade e aparência do revestimento [63, 64].

A morfologia da superfície do revestimento polimérico, mesmo com menor rugosidade, é afetada por vários fatores, tais como a natureza do solvente, temperatura,

grau de dopagem, presença de contra íons e rugosidade inerente do substrato [65]. A **Figura 4** apresenta imagens topográficas obtidas por perfilometria óptica da superfície do revestimento de PANI. Estas imagens ilustram a morfologia da superfície em 3D dos revestimentos de PANI. Para cada amostra, com diferentes espessuras, foi analisada uma área de 1 cm².

A altura da escala no eixo Z é proporcional à rugosidade máxima de pico em cada superfície. A partir dessas imagens, fica evidente que a rugosidade dos revestimentos PANI400 e PANI800 são menores do que a rugosidade dos eletrodos PANI200 e PANI1000.

A rugosidade do substrato é, também, um fator importante quando os revestimentos são mais finos. Buron *et al.* mostraram que filmes finos de PANI obtidos por eletrossíntese tiveram maior rugosidade e que filmes mais espessos, possuíam menor rugosidade. Eles afirmaram que isto se deu devido ao acúmulo progressivo e homogêneo das camadas do polímero [48]. Portanto, os revestimentos espessos não são influenciados diretamente pela rugosidade do substrato, mas podem ser influenciados por outros fatores, como mencionado anteriormente. A alta rugosidade apresentada pelo eletrodo PANI200 está associada à rugosidade inerente do substrato. Assumimos que a rugosidade de todos os substratos é aproximadamente idêntica, uma vez que todos os substratos foram submetidos ao mesmo procedimento de polimento.

Figura 4. Imagens de perfilometria óptica obtidas para os revestimentos de PANI formados pela deposição das seguintes quantidades em volume da tinta PANI/NMP: (a) 200, (b) 400, (c) 800 e (d) 1000 μL .

Fonte: Adaptado de R. M. BANDEIRA, *et al.*, *Electrochimica Acta*, 240 (2017) 215-224.

A “quantificação” da rugosidade da superfície pode ser realizada considerando uma variedade de diferentes parâmetros que medem maneiras que a superfície real difere de uma linha plana (2D) ou plano ideal (3D). Neste estudo, os seguintes parâmetros foram examinados: rugosidade média quadrática da altura da superfície (R_q), altura máxima dos picos (R_p), profundidade máxima dos vales (R_v), altura de dez pontos (R_z) e média aritmética da altura da superfície (R_a). Descrições do aspecto físico e matemático destes parâmetros foram desenvolvidas por Galdelmawla e colaboradores [66]. A **Figura 5** revela como se comportam os vários parâmetros de

rugosidade determinados por perfilometria óptica da superfície dos revestimentos PANI com várias espessuras.

Todos os parâmetros de rugosidade apresentados na **Figura 5** seguem uma tendência semelhante. Inicialmente, os valores de rugosidade são altos, quando a espessura do revestimento é pequena, depois estes valores diminuem com o aumento da espessura do revestimento e atingem um mínimo, quando a quantidade de tinta utilizada para a deposição está entre 600 e 800 μL - o que corresponde a revestimentos com espessura de $20,8 \pm 2,4 \mu\text{m}$. Para revestimentos com espessura superior a $\sim 20 \mu\text{m}$, os valores de rugosidade começam a aumentar novamente. O revestimento mais espesso apresentou espessura de $32,4 \pm 1,33 \mu\text{m}$ (eletrodo PANI1200).

Os revestimentos mais espessos exibiram elevados valores de rugosidade em comparação com os valores mínimos encontrados, por exemplo, com os eletrodos PANI600 e PANI800. Portanto, é possível estabelecer uma relação entre a espessura e a rugosidade da superfície dos revestimentos. Esta relação torna possível propor uma estratégia para produzir revestimentos homogêneos em termos de espessura e menor rugosidade, controlando a quantidade de tinta de PANI depositada.

A rugosidade R_a , também conhecida como média de linha central (CLA), é uma medida do desvio médio absoluto das irregularidades da rugosidade a partir de uma média em linha horizontal reta. Esta é uma medida comum da rugosidade em materiais. O parâmetro de rugosidade R_q (também conhecido como *root mean square*, RMS) mede o desvio padrão das alturas da superfície. R_q e R_a são parâmetros similares para análise de rugosidade, porque ambos fornecem uma ideia acerca da frequência das irregularidades de uma superfície lisa, examinando um perfil contínuo do plano. No

entanto, considerando-se apenas o parâmetro de rugosidade R_a , não se sabe se as irregularidades são grandes e raras, ou pequenas e frequentes.

Em geral, os valores de rugosidade R_a e R_q , para os revestimentos de PANI, foram considerados baixos (entre $0,5 - 2 \mu\text{m}$) e não têm uma grande variação em todo o intervalo de espessuras de 12 a $23 \mu\text{m}$. Isto indica que as superfícies dos revestimentos são homogêneas, especialmente em considerando a área relativamente grande (1 cm^2) usada na análise destes parâmetros. No entanto, uma inspeção cuidadosa revela menores valores R_a e R_q para revestimentos com espessuras intermediárias.

O parâmetro de rugosidade denominado altura de dez pontos (R_z) avalia a rugosidade da superfície com base nos cinco picos mais altos e nos cinco vales mais profundos em relação a uma linha central reta. Assim, este método fornece informações sobre os extremos das irregularidades. Portanto, os valores de R_z têm maior intensidade de sinal do que os parâmetros R_a e R_q .

Houve uma distinção mais efetiva entre os diferentes revestimentos com base nos valores de R_z , que eram mais baixos para os revestimentos com espessuras intermediárias. Isto indica que as superfícies dos revestimentos PANI400, PANI600 e PANI800 são mais homogêneas do que as dos demais revestimentos. Os revestimentos mais finos e mais espessos têm irregularidades que são mais extremas.

Os parâmetros de rugosidade R_p (máxima altura dos picos) e R_v (máxima profundidade dos vales) fornecem, de certo modo, uma discriminação da informação do parâmetro R_z . Por exemplo, o parâmetro de rugosidade R_v pode ser útil para examinar pites e fissuras numa superfície, enquanto o R_p pode ajudar a detectar partículas de impurezas ou aglomerado polimérico não disperso e incrustado na superfície do revestimento.

Pela comparação dos valores de R_p e R_v , apresentados na **Figura 5**, observa-se que a profundidade dos valores de R_v é consistentemente mais elevada do que os valores de R_p para todas as espessuras dos revestimentos. Isto indica que a origem da “rugosidade” é medida pelo parâmetro R_v associado a vales (poros, pites, ou rachaduras) em oposição a picos extremos que, como já mencionado, podem indicar a presença de partículas de impurezas no revestimento.

Os baixos valores de R_p , provavelmente, devem-se ao fato da solução de PANI ter sido filtrada através de uma fina membrana de celulose ($0,45\ \mu\text{m}$), de modo a evitar a introdução de material particulado no revestimento.

Figura 5. Parâmetros de rugosidade obtidos para os eletrodos recobertos por PANI, sendo formados por diferentes volumes da solução de PANI/NMP depositada sobre liga AA7075-T6.

Fonte: Adaptado de R. M. BANDEIRA, *et al.*, *Electrochimica Acta*, 240 (2017) 215-224.

A influência da espessura e rugosidade dos revestimentos sobre a habilidade de proteger a corrosão está relacionada, em parte, com a facilidade com que as espécies corrosivas podem difundir no revestimento e interagir com o substrato metálico.

Evidentemente, quando um revestimento é fino, a solução corrosiva está mais próxima da interface metal/revestimento. Neste caso, o efeito de barreira pode ser menos eficaz em impedir que a solução chegue à superfície metálica. Assim, a relação entre espessura e proteção da corrosão, por um efeito de barreira, obviamente, existe.

Os dados que serão apresentados na seção seguinte deste trabalho demonstram que os revestimentos com espessura entre 18 e 23 μm têm melhor desempenho na proteção da corrosão da liga de alumínio AA7075-T6. Como vimos anteriormente, estes revestimentos são os que possuem menor rugosidade superficial.

A relação entre a rugosidade superficial do revestimento e a proteção da corrosão é mais complicada de interpretar devido, em parte, às diferentes formas pelas quais a rugosidade foi medida. Elevados valores de rugosidade podem estar relacionados à presença de fissuras, poros, partículas e muitas outras irregularidades no revestimento. Assim, acreditamos que estes dois parâmetros, rugosidade e espessura, são fundamentalmente importantes em influenciar na capacidade de proteção da corrosão pelo revestimento e precisam ser combinados para maximizar o desempenho da proteção. Esta observação será discutida em detalhes quando for observada sua relação às análises eletroquímicas.

4.3. Molhabilidade dos revestimentos de PANI

A **Figura 6** apresenta as imagens das superfícies dos vários revestimentos de PANI com gotas de 5 μ L de água e o ângulo de contato medido entre as gotas e a superfície dos revestimentos. Os valores dos ângulos de contato indicados nas imagens são médias aritméticas de 5 medidas reproduzidas sobre cada eletrodo. A incerteza experimental das medidas foi estimada como sendo de até $\pm 0,5^\circ$ para cada valor de ângulo verificado.

Os revestimentos de PANI com menores e maiores valores de espessura apresentaram menores ângulos de contato quando comparados aos revestimentos com espessuras intermediárias. Os eletrodos PANI600 e PANI800 apresentaram maiores ângulos de contato com a água em $90 \pm 0,5^\circ$ e $88 \pm 0,5^\circ$, respectivamente.

A comparação dos ângulos de contato com os de rugosidade superficial tornou possível evidenciar que estas propriedades são inversamente proporcionais. Altos ângulos de contato é um indicativo de hidrofobicidade, que deve impactar nas propriedades de proteção da corrosão, com a diminuição da penetração do eletrólito através do revestimento e diminuição da difusão do eletrólito dentro dos poros ou rachaduras. Esta informação corrobora com os dados obtidos pelos estudos eletroquímicos que serão apresentados posteriormente, e que demonstraram que os revestimentos com menor rugosidade (portanto, maiores ângulos de contato) exibem maiores valores de resistência de poro - tal como verificado pelas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Figura 6. Dependência do ângulo de contato revestimento-água sobre superfícies dos revestimentos formados a partir de diferentes volumes da tinta PANI/NMP.

Fonte: Adaptado de R. M. BANDEIRA, *et al.*, *Electrochimica Acta*, 240 (2017) 215-224.

4.4. Polarização linear e PCA da liga de alumínio AA7075-T6 sem revestimento

A **Figura 7a** exibe o perfil da curva de polarização linear para a liga de alumínio AA7075-T6 sem revestimento, com perfil similar ao encontrado na literatura [67-69]. A curva foi obtida após 10 min de exposição de cada eletrodo na solução de NaCl 3,5%, sendo na sequência submetida à varredura anódica de potenciais até obter alta densidade de corrente ($>1 \text{ mA cm}^{-2}$) no ramo anódico, induzindo o aparecimento de pites.

Foi verificado que o potencial de corrosão desta liga ocorre em $-1,12 \text{ V}$, com densidade de corrente de corrosão de $1,43 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, obtida pela extrapolação de Tafel das curvas catódica e anódica. Além disso, foi verificado que o potencial de pite sucede em -657 mV .

A liga de alumínio AA7075 produzida na condição T6 possui três tipos de intermetálicos: $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu})$ e Mg_2Si . A corrosão na liga de alumínio ocorre em função da presença de pares galvânicos entre o material base e os

intermetálicos citados acima. Andreatta *et al.* indicaram, por exemplo, que a presença do intermetálico $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ possui um comportamento catódico quando comparado à matriz da liga [70]. Nesse estudo, foi verificado que cada intermetálico possui um comportamento catódico característico, exibindo uma variação relativa de potencial específica entre o intermetálico e a matriz da liga.

O potencial de pite sucede no momento em que os sítios galvânicos nucleados passam a liberar produtos da corrosão com a formação de partículas intermetálicas insolúveis do tipo Al_2Cu , FeAl_3 ou elementos como Cu e Si, devido à exposição da liga AA7075-T6 em ambiente corrosivo, como no caso da solução de NaCl 3,5% [71].

As imagens obtidas por MEV da superfície dos eletrodos (**Figura 7**) foram obtidas após a varredura de potenciais, ou seja, no ponto que está indicado pela seta vermelha na curva de polarização. A **Figura 7b** exibe a imagem de um pite formado sobre a liga de alumínio AA7075-T6, fornecendo uma ideia de como este tipo de corrosão pode fragilizar a liga em estudo. A **Figura 7c** e **d** mostra como os pites estão distribuídos na superfície da liga de alumínio, além de indicar que eles ocorrem densamente e com certa proximidade, o que torna a liga frágil para atuar em aplicações que exija esforço mecânico.

Portanto, a liga de alumínio AA7075-T6 possui baixa resistência à corrosão quando exposta à solução de NaCl 3,5%, sofrendo corrosão localizada, principalmente, devido à formação de pites.

Figura 7. (a) Curva de polarização da liga de alumínio AA7075-T6 exposta em solução de NaCl 3,5% e (b, c e d) imagens obtidas por MEV da superfície da liga após formação dos pites.

Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 8** é mostrada a variação do PCA para a liga de alumínio AA7075-T6 em solução de NaCl 3,5%. O PCA foi medido por 24 h e apresentou estabilidade somente após 16 h de exposição.

Observando a curva da medida de PCA, verifica-se que, inicialmente, o potencial diminuiu acentuadamente até atingir o valor de -739 mV. A diminuição do PCA nas três primeiras horas de exposição do eletrodo deve-se à dissolução da fina camada de óxido de alumínio nativo, que se forma quando o eletrodo está em contato com o ar. Após a dissolução desta camada de óxido, o potencial cresceu novamente, com a formação de uma nova camada protetora, decorrente da prolongada exposição na solução de NaCl.

Figura 8. Curva do potencial de circuito aberto (PCA) *versus* o tempo de exposição da liga de alumínio AA7075-T6 em solução de NaCl 3,5%.

Fonte: Autoria própria.

4.5. Impedância dos revestimentos de PANI

A **Figura 9** apresenta os diagramas de Nyquist para a liga AA7075-T6 recoberta por revestimentos da PANI obtidos da deposição de diferentes volumes de tinta sobre os eletrodos, sendo analisados após 6, 12, 24 e 48 h de exposição em solução de NaCl 3,5%.

Figura 9. Diagramas de Nyquist da liga de alumínio AA7075-T6 recoberta pela deposição da tinta PANI/NMP, com formação de revestimentos de diferentes espessuras. Os eletrodos foram expostos à solução de NaCl 3,5% por (a) 6, (b) 12, (c) 24, e (d) 48 h, antes do início das medidas.

Fonte: Adaptado de R. M. BANDEIRA, *et al.*, *Electrochimica Acta*, 240 (2017) 215-224.

De acordo com os diagramas de Nyquist, os substratos de alumínio com revestimentos de PANI exibiram comportamento semelhantes. Existem dois semicírculos parcialmente sobrepostos, correspondendo a dois processos distintos. Estes processos têm constantes de tempo similares e, portanto, os dois semicírculos, de certo modo, se sobrepõem. Os diâmetros destes semicírculos diminuíram com o

aumento do tempo de exposição. Existe também um comportamento difusional em baixas frequências, como indicado pelo aparecimento de uma linha reta em vários ângulos que estão entre 45 e 90° em relação ao eixo x.

As curvas de Nyquist com ângulos próximos a 90° são mais fortemente influenciadas pelo processo de difusão. Este componente difusional aumentou com o avanço do tempo de exposição na solução de NaCl. Estas mudanças na aparência dos diagramas de Nyquist (a diminuição no diâmetro dos semicírculos capacitivos e o aumento da componente difusional) podem ser associadas ao aumento da porosidade dos revestimentos que permite a solução permear através dos canais dos poros e chegar à superfície metálica.

Uma vez que a solução atinge a estrutura interna do revestimento, pode ocorrer a formação de uma camada de óxido na interface metal / revestimento. Nesta condição, o substrato entra em contato direto com o eletrólito corrosivo, em contraste à situação quando o eletrólito está presente somente na interface solução / revestimento. Este processo físico é observado nas medidas de EIE pela significativa diminuição dos valores de resistência de polarização de 6 para 12 h de exposição.

Um circuito equivalente elétrico (**Figura 10**) foi empregado pela inclusão de elementos que representam os componentes do modelo físico do sistema, com o objetivo de ajustar os resultados experimentais das curvas. Este circuito equivalente é formado pela resistência da solução (R_s), capacitância do revestimento (C_c), resistência de poro (R_{pore}), um elemento de fase constante representando a capacitância da dupla camada elétrica na interface da camada de óxido / revestimento ($\text{CPE}_{\text{dl(c|o)}}$), resistência à transferência de carga (R_{ct}) e elemento de fase constante ($\text{CPE}_{\text{(diff)}}$), representando o processo de difusão na camada de óxido sob o revestimento [72].

Banora *et al.* apontaram que a presença de difusão está na terceira constante de tempo e é descrito pela capacitância da difusão (C_{diff}) em paralelo com uma resistência à difusão (R_{diff}) [72]. Para tornar mais simples o circuito equivalente, estes dois elementos foram substituídos por um CPE_{diff} .

Nas curvas de Nyquist, o primeiro semicírculo é devido à C_c e R_{pore} , e o segundo é devido aos componentes $CPE_{dl(c|o)}$ e R_{ct} . O primeiro e segundo semicírculos têm constantes de tempo próximas e, portanto, a soma destes componentes se sobrepõe, aparecendo no gráfico de Nyquist como um semicírculo achatado.

Figura 10. Circuito equivalente utilizado na modelagem dos diagramas de Nyquist obtidos por EIE.

Fonte: Adaptado de R. M. BANDEIRA, *et al.*, Electrochimica Acta, 240 (2017) 215-224.

A variação dos valores de C_c , R_{pore} e R_{ct} é mostrada na **Figura 11**, assim como os valores de resistência de polarização (R_p) que é reflexo do desempenho da resistência à corrosão dos revestimentos. A R_p é igual à soma dos valores de R_{pore} e R_{ct} [73]. Outros parâmetros obtidos do circuito equivalente são mostrados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Alguns dos parâmetros obtidos a partir do uso do circuito equivalente na modelagem dos diagramas de Nyquist para os eletrodos recobertos pela deposição da tinta PANI/NMP, com formação de revestimentos de diferentes espessuras.

Eletrodo (volume / uL)	Tempo de exposição	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$\text{CPE}_{\text{dl(clo)}} / Y_0$ ($\text{s}^n \Omega^{-1} \times 10^{-9}$)	n_{cla}	$\text{CPE}_{\text{diff}} / Y_0$ ($\text{s}^n \Omega^{-1} \times 10^{-6}$)	n_{diff}
200	6h	340	2,16	0,815	1,40	0,691
400		515	1,08	0,752	3,02	0,966
600		456	1,13	0,782	0,923	0,467
800		613	1,06	0,812	4,23	0,997
1000		439	1,94	0,796	3,25	0,957
1200		537	1,92	0,788	1,93	0,862
200	12h	327	2,81	0,766	2,22	0,820
400		492	1,83	0,679	2,66	0,890
600		438	1,70	0,762	2,10	0,749
800		573	1,71	0,782	3,98	0,990
1000		442	2,42	0,804	2,27	0,813
1200		497	2,20	0,814	1,63	0,791
200	24h	326	4,35	0,761	1,76	0,756
400		477	3,06	0,645	2,00	0,837
600		432	2,25	0,777	1,38	0,644
800		435	2,44	0,787	2,07	0,788
1000		441	2,63	0,778	1,78	0,726
1200		475	2,36	0,853	1,45	0,749
200	48h	281	5,97	0,730	2,06	0,777
400		427	4,39	0,616	1,62	0,792
600		398	3,45	0,719	1,52	0,699
800		547	3,81	0,721	1,90	0,770
1000		436	3,21	0,773	1,77	0,701
1200		456	2,05	0,808	1,49	0,758

Fonte: Adaptado de R. M. BANDEIRA, *et al.*, Electrochimica Acta, 240 (2017) 215-224.

O aumento da C_c com o tempo de exposição no meio corrosivo sugere que há aumento dos poros nos revestimentos; em outras palavras, a estrutura do polímero está relaxando e absorvendo mais água, que tem uma constante dielétrica maior.

Uma vez que o polímero está relaxado no revestimento, a R_{ct} e R_{pore} permanecem praticamente inalteradas durante longos períodos de exposição. Valores mais elevados de C_c foram observados para revestimentos mais finos. Os valores de C_c para os eletrodos PANI200 e PANI1200 foram de 0,86 e 0,35 nF cm², respectivamente, após 48 h de exposição na solução corrosiva.

Em trabalhos prévios, Mansfeld indicou que a C_c deveria ser menor para revestimentos mais espessos com pouca ou nenhuma exposição ao eletrólito, e que um

aumento adicional dos valores de C_c nos primeiros dias de exposição corresponde à absorção de água pelo revestimento [74]. Isto sugere que maior quantidade de água é absorvida dentro dos revestimentos com maior porosidade, culminando na diminuição da R_p .

O que ocorre naturalmente com a absorção de água é a entrada de espécies oxidantes, como cloreto e oxigênio, o que também resulta em uma diminuição da resistência à polarização. Os valores de R_{pore} diminuíram com o aumento do tempo de exposição no meio corrosivo, o que é consistente com a relaxação que ocorre no polímero.

Os revestimentos com menores valores de rugosidade superficial e maiores valores de hidrofobicidade também exibiram maiores valores de R_{pore} , tal como esperado. Por exemplo, o valor de R_{pore} para o revestimento PANI600 foi de 5,53 $M\Omega\text{ cm}^2$ após 48 h de exposição. As diferenças nos valores de R_{pore} do eletrodo PANI600, comparado com os eletrodos PANI200 e PANI1200, foram de 2,5 e 4,9 vezes menor, respectivamente, após 48 h de exposição.

Os valores de R_{ct} também diminuíram com o aumento do tempo de exposição no meio corrosivo. Os três eletrodos com menores valores de rugosidade (PANI400, PANI600 e PANI800) também se destacaram por possuírem altos valores de R_{ct} após 6 h de exposição.

O comportamento difusional foi representado no circuito equivalente como um CPE. A **Tabela 3** exibe os valores de n_{diff} , que estão entre 0,46 e 0,99. O uso de um CPE no modelo de circuito equivalente ocorre devido ao comportamento de difusão não ser o de um resistor puro nem de um capacitor puro. Quanto mais próximo o valor de n for de 1, mais próximo o comportamento coincide com o de um capacitor puro. Vale ressaltar que há uma diminuição comum dos valores de n_{diff} com o aumento da

exposição ao eletrólito de NaCl. Foi constatado, a partir do uso deste circuito equivalente, que alguns eletrodos apresentaram menores coeficientes de difusão para a camada de óxido sob os revestimentos, e que estes valores aumentaram com o tempo de exposição.

Após 48 h de exposição, o eletrodo PANI600 apresentou um dos menores coeficientes de difusão, indicando que este revestimento promove a formação de um eficiente efeito de barreira contra a difusão do eletrólito corrosivo na camada de óxido sob o revestimento. Assim, a camada de óxido apresentou uma elevada resistência à corrosão e foi menos porosa.

Figura 11. Dados obtidos a partir do *fitting* dos diagramas de Nyquist pelo circuito equivalente após a exposição dos revestimentos por 6, 12, 24 e 48 h em solução de NaCl 3,5%, onde: (a) capacitância do revestimento (C_c), (b) resistência de poro (R_{pore}), (c) resistência à transferência de carga (R_{ct}) e (d) resistência de polarização (R_p).

Fonte: Adaptado de R. M. BANDEIRA, *et al.*, *Electrochimica Acta*, 240 (2017) 215-224.

4.6. Curvas de polarização linear da liga AA7075-T6 recoberta por PANI

Para confirmar as propriedades de corrosão determinadas pelas medidas de EIE, testes de polarização linear foram realizados após 24 e 48 h de exposição em solução de NaCl 3,5%. A **Figura 12** mostra as curvas de polarização para a liga AA7075-T6 recoberta por PANI com revestimentos de várias espessuras.

Os parâmetros de corrosão, tais como potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), os coeficientes de Tafel - betas anódico e catódico (β_a e β_c), e a resistência de polarização (R_{pol}), estão dispostos na **Tabela 4**. Os coeficientes de Tafel, β_a e β_c , foram determinados pela extrapolação da tangente das curvas anódica e catódica em uma região linear das curvas de $\log j$ versus o potencial, de acordo com a aproximação de Tafel. Os valores de R_{pol} foram calculados usando a equação de Stern-Geary [75]:

$$R_{\text{pol}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303 (\beta_a + \beta_c) j_{\text{corr}}}$$

Comparando as medidas obtidas por EIE e as medidas conseguidas por polarização linear foi verificado que os valores de resistência de polarização são similares, estando na ordem de $10^7 \Omega \text{ cm}^2$.

Os perfis das curvas e polarização dos vários eletrodos após 24 e 48 h de exposição foram semelhantes, indicando que há um comportamento eletroquímico idêntico ocorrendo com todos os eletrodos. Entretanto, os eletrodos recobertos por volumes intermediários de solução PANI (eletrodos com menor rugosidade superficial) apresentaram valores de E_{corr} mais positivos e menores valores de j_{corr} . Ambas estas propriedades são indicativos da proteção da corrosão.

Os valores de j_{corr} não mudaram significativamente de 24 para 48 h de exposição. Os menores valores observados de j_{corr} foram para os eletrodos PANI400,

PANI600 e PANI800. Os valores de β_a foram menores para estes eletrodos, demonstrando um baixo ataque corrosivo quando comparado com os demais eletrodos. Por outro lado, foram encontrados elevados valores de β_c para estes eletrodos, indicando que houve formação de uma camada de óxido efetiva na proteção da corrosão.

Figura 12. Curvas de polarização linear dos revestimentos obtidos a partir da tinta PANI/NMP com revestimentos de diferentes espessuras e expostos à solução de NaCl 3,5% por (a) 24 e (b) 48 h antes do início da varredura de potenciais.

Fonte: Adaptado de R. M. BANDEIRA, *et al.*, *Electrochimica Acta*, 240 (2017) 215-224.

Tabela 4. Dados obtidos a partir da extrapolação de Tafel para as curvas de polarização linear dos eletrodos revestidos por PANI com diferentes espessuras.

Eletrodo	Tempo / h	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$j_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$	$\beta_a / \text{V dec}^{-1}$	$\beta_c / \text{V dec}^{-1}$	$R_{\text{pol}} / \Omega \text{ cm}^2$
PANI200	24	-298	$8,8 \times 10^{-10}$	0,26	0,09	$3,3 \times 10^7$
PANI400		-234	$8,6 \times 10^{-10}$	0,26	0,10	$3,7 \times 10^7$
PANI600		-205	$1,0 \times 10^{-10}$	0,07	0,08	$1,6 \times 10^8$
PANI800		-313	$2,4 \times 10^{-10}$	0,09	0,02	$3,3 \times 10^7$
PANI1000		-287	$6,9 \times 10^{-10}$	0,15	0,06	$2,6 \times 10^7$
PANI1200		-336	$1,3 \times 10^{-9}$	0,18	0,08	$1,8 \times 10^7$
PANI200	48	-285	$1,5 \times 10^{-9}$	0,19	0,05	$1,2 \times 10^7$
PANI400		-252	$1,0 \times 10^{-9}$	0,19	0,08	$2,4 \times 10^7$
PANI600		-187	$7,9 \times 10^{-10}$	0,18	0,09	$3,3 \times 10^7$
PANI800		-251	$8,9 \times 10^{-10}$	0,16	0,10	$3,0 \times 10^7$
PANI1000		-313	$1,5 \times 10^{-9}$	0,15	0,08	$1,6 \times 10^7$
PANI1200		-358	$9,7 \times 10^{-10}$	0,18	0,04	$1,5 \times 10^7$

Fonte: Adaptado de R. M. BANDEIRA, *et al.*, Electrochimica Acta, 240 (2017) 215-224.

4.7. Morfologia superficial dos revestimentos de PANI

A morfologia superficial dos revestimentos de PANI foi analisada após 48 h de exposição na solução de NaCl e seguida das medidas de polarização linear. As imagens de MEV estão apresentadas na **Figura 13**. Estas imagens, em escala micrométrica, mostram que os revestimentos mantiveram suas superfícies homogêneas e intactas, mesmo após exposição corrosiva e polarização. Os revestimentos, portanto, estavam livres de rachaduras, furos, bolhas ou quaisquer outros defeitos.

Não foram observados depósitos de sal, porque as amostras foram lavadas com água deionizada antes da obtenção das imagens. A morfologia regular dos revestimentos é um importante fator na obtenção de um melhor desempenho na proteção da corrosão, sendo aliada à caracterização por medidas eletroquímicas que devem indicar menores valores de j_{corr} e elevados valores de impedância.

Figura 13. Imagens obtidas, por MEV, dos revestimentos de PANI formados sobre a liga de alumínio AA7075-T6 e que foram submetidos à polarização linear após 48 h de exposição em solução de NaCl 3,5%, sendo eles: **(a)** PANI200, **(b)** PANI400, **(c)** PANI600 e **(d)** PANI1000.

Fonte: Adaptado de R. M. BANDEIRA, *et al.*, *Electrochimica Acta*, 240 (2017) 215-224.

5. ESTUDO DA MORFOLOGIA DA BLENDA PANI/PVC E SEU EFEITO NA PROTEÇÃO DA CORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO AA7075-T6

5.1. Espectroscopia na região do infravermelho para a PANI e o PVC

A PANI sintetizada para aplicação, nesta seção, teve síntese semelhante à apresentada na seção anterior. Portanto, não será repetida aqui a caracterização por ultravioleta-visível deste polímero.

Na **Figura 14** estão apresentados os modos vibracionais característicos dos componentes individuais da blenda. Para a PANI, as bandas em 3261 cm^{-1} e 3026 cm^{-1} foram atribuídas aos modos vibracionais N–H e C–H das estruturas com anéis aromáticos. Outros picos característicos da PANI foram observados em 1583, 1492, 1299, 1150 e 821 cm^{-1} . A banda em 1583 cm^{-1} é oriunda de anéis quinóides (Q) na cadeia do polímero, sendo contribuição dos modos vibracionais --C=N-- e --HC=CH-- .

A intensa banda em 1492 cm^{-1} é atribuída ao alongamento vibracional em anéis benzenóides (B). Em 1388 e 1299 cm^{-1} tem-se bandas atribuídas à deformação e alongamento C–N de segmentos de aminas aromáticas, respectivamente, e a banda em 821 cm^{-1} é atribuída à ligação C–H de anéis aromáticos.

Todas estas bandas confirmam a presença da PANI na forma de BE. Além disso, a ocorrência de uma banda em 1150 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional da estrutura $\text{B--NH}^+=\text{Q}$, indicando que a PANI não está completamente desprotonada, o que, de fato, ocorre com o polímero no mencionado estado de oxidação [76-78].

Figura 14. Espectros FTIR da PANI e PVC.

Fonte: Autoria própria.

No espectro do PVC foram encontradas bandas em 2910 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C–H de grupos alquil, em 1430 cm^{-1} atribuída às vibrações H–C–H no plano e em 1252 cm^{-1} atribuída à deformação angular da estrutura Cl–C–H [79, 80].

A absorção em 3421 cm^{-1} é devido às vibrações O–H, possivelmente, da absorção de água. Uma representação da estrutura molecular da PANI e do PVC é mostrada na **Figura 15**.

A PANI é representada por unidades B e Q da esquerda para a direita na extensão da cadeia polimérica, correspondendo ao estado de oxidação BE. Obviamente, a PANI tem, independentemente do seu estado de oxidação, hidrogênio, carbono e nitrogênio em sua constituição elementar. Por outro lado, o PVC tem hidrogênio, carbono e cloro. Portanto, uma análise de conteúdo de cloro permite entender como ocorre a distribuição da PANI e do PVC na morfologia da blenda nos revestimentos.

Figura 15. Estrutura molecular da PANI, na forma de base esmeraldina, e do policloreto de vinila.

Fonte: Autoria própria.

5.2. Morfologia, análise da secção transversal e espessura dos revestimentos

Em parte, a caracterização da superfície dos revestimentos foi realizada por AFM. A **Figura 16** apresenta as imagens obtidas por AFM da superfície dos revestimentos de PANI, PVC e PANI/PVC 1/1. Sobre a superfície do revestimento de PANI é possível observar a presença de poros, que devem ter sido formados durante o processo de secagem do revestimento, quando ocorre o processo de evaporação do solvente.

Na **Figura 16b** é mostrado com mais detalhes o avanço dos poros no revestimento. Esta topografia, do revestimento de PANI, a qual envolve a presença de poros, é caracterizada como um fator limitante para o uso de revestimentos de PANI pura, para proteção da corrosão, uma vez que isso se torna um fator que empobrece suas propriedades anticorrosivas. Portanto, uma solução prática para este problema seria preencher ou cobrir os poros para que seja obtida maior proteção da corrosão [81-83]. A respeito disto, foi observado que o revestimento de PVC puro, basicamente, não apresenta distribuição intrínseca de poros em sua superfície (**Figura 16c**). Além disso, tem superfície menos rugosa em comparação ao revestimento de PANI. Entretanto, o

PVC não possui propriedades redox e tem pobre adesão sobre metais - o que, em caso de difusão, permite corrosão e delaminação do revestimento [84]. Já o revestimento da blenda PANI/PVC 1/1, **Figura 16d**, é livre de poros ou outros defeitos em sua superfície e apresenta uma atípica superfície da mistura da PANI e do PVC. Com isso, a blenda apresentou maior rugosidade, embora tenha apresentada uma superfície com ausência de poros ou rachaduras.

Figura 16. Morfologia superficial dos revestimentos por AFM de: **(a)** PANI (90 μm x 90 μm), **(b)** PANI (3,2 μm x 3,2 μm), **(c)** PVC (5 μm x 5 μm) e **(d)** da blenda PANI/PVC 1/1 (90 μm x 90 μm). Os revestimentos foram formados pela deposição de 800 μL de solução polímero(s) / NMP sobre os substratos.

Fonte: Autoria própria.

Foram obtidas imagens por MEV da superfície do revestimento PANI/PVC 1/1 (**Figura 17a e b**), revelando uma morfologia que se assemelhou a um arranjo em escamas.

O arranjo morfológico observado foi atribuído ao desenvolvimento de aglomerados de formato elípticos, dispostos abaixo de uma fina camada polimérica, como indicado na imagem da secção transversal da blenda, **Figura 18**.

A análise por EDX do cloro (Cl, $K_{\alpha} = 2.621$ keV) e carbono (C, $K_{\alpha} = 0.277$ keV), nas regiões indicadas na **Figura 18**, revelou que os aglomerados eram domínios segregados constituídos de PANI e dispostos sob uma fina camada polimérica rica em PVC.

A camada de PVC sobre os domínios de PANI foi atribuída como sendo a responsável por prevenir a formação de poros e por permitir que a PANI atuasse de forma mais eficiente no processo redox na blenda, prevalecendo sua resposta eletroquímica na construção da camada de passivação na interface metal/revestimento.

A **Figura 18** revela que os componentes da blenda estavam assimetricamente distribuídos no revestimento, com o PVC majoritariamente distribuído na parte mais externa do revestimento, enquanto que a PANI ficou confinada nas proximidades da interface metal/revestimento. Portanto, existe uma estrutura que se assemelha a um sanduíche, com a disposição dos materiais da seguinte forma: PVC/PANI/Liga de alumínio. Dessa forma, a adesão do revestimento à superfície da liga de alumínio se deu, basicamente, pela interação com a PANI, enquanto que o PVC atuou como barreira física, evitando a difusão do eletrólito.

A **Figura 19** exibe o mapeamento de carbono e cloro na blenda e, portanto, mostra como ocorre a distribuição da PANI e do PVC neste revestimento. Na **Figura 19b e c** é mostrado o mapeamento de carbono e cloro, respectivamente, sendo que em

relação à presença do cloro é possível verificar mais nitidamente a formação dos domínios dos polímeros dentro da blenda, pois ocorre a presença de domínios elípticos na imagem, que corresponde à ausência completa de PVC, caracterizando a presença da PANI como um domínio isolado na região.

A **Figura 19d** é uma superposição dos mapeamentos de carbono e cloro e indica que há regiões em que ocorre uma mistura mais efetiva dos polímeros na região central da blenda.

Figura 17. Imagens obtidas por MEV da blenda PANI/PVC 1/1 mostrando (a e b) 2kV, a superfície mais externa do revestimento com escala em 30 e 100 μm , respectivamente; e a estrutura mais interna do revestimento utilizando *Back-scattered Electron Detector* com (c) 5 kV, (d) 15 kV e (e) 20 kV, e escala de 100 μm nas três imagens. A última imagem (f) mostra a distribuição regular dos domínios elípticos da PANI ao longo do revestimento, usando uma potência de 15 kV, com escala de 300 μm .

Fonte: Autoria própria.

Figura 18. Secção transversal do revestimento PANI/PVC 1/1 utilizando uma potência de HV= 5 kV. A imagem insertada indica como estão distribuídos os domínios de PANI e PVC na blenda. A imagem inferior exibe uma extensão transversal do revestimento e evidencia que ocorre maior distribuição da PANI próximo ao substrato. As regiões claras e escuras foram analisadas por EDX e correspondem aos domínios de PVC e PANI, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Figura 19. Secção transversal da blenda PANI/PVC 1/1 e mapeamento da composição química. (a) imagem obtida por MEV indicando a área selecionada para análise por EDX e mapeamento do (b) carbono, (c) cloro e (d) superposição dos mapeamentos de carbono e cloro.

Fonte: Autoria própria.

Nesta seção também foi dada especial atenção ao estudo do revestimento PANI/PVC 1/1 e, para tanto, foi determinada a espessura média dos revestimentos por perfilometria óptica.

A **Figura 20** mostra a variação na espessura dos revestimentos e indica que há um aumento regular com o acréscimo da solução blenda/NMP sobre o substrato da liga de alumínio. O revestimento com menor espessura foi de $8,1 \pm 0,9 \mu\text{m}$ e o revestimento mais espesso apresentou espessura de $26,3 \pm 0,9 \mu\text{m}$.

Figura 20. Variação da espessura dos revestimentos obtidos pela deposição de diferentes volumes da solução de PANI/PVC 1/1 / NMP sobre os substratos da liga de alumínio. As espessuras dos revestimentos foram obtidas por perfilometria óptica.

Fonte: Autoria própria.

A rugosidade dos revestimentos da blenda PANI/PVC 1/1 foi estudada por perfilometria óptica. Esta propriedade é importante porque influencia parâmetros tais como área superficial, hidrofobicidade e adesão dos revestimentos ao substrato. Portanto, geralmente, baixos valores de rugosidade nos revestimentos fornece melhor desempenho anticorrosivo.

Na **Figura 21** são mostradas imagens obtidas por perfilometria óptica dos revestimentos da blenda PANI/PVC 1/1, formados sobre a liga de alumínio AA7075-T6. As blendas exibiram diferentes valores de rugosidade em função da espessura obtida para os revestimentos.

A coordenada Z fornece uma observação preliminar do quão significativo é a rugosidade dos revestimentos sendo, portanto, verificado que o eletrodo B200 possui maior rugosidade quando comparado aos demais revestimentos. Contudo, a rugosidade do eletrodo B200 é alta, devido à influência da rugosidade inerente do substrato, já que a espessura deste revestimento é pequena. Os demais revestimentos não exibiram

significativas mudanças na coordenada Z, com o aumento da espessura dos revestimentos.

É importante lembrar que a área superficial analisada para cada eletrodo nas medidas de perfilometria óptica foi de 1 cm^2 . Esta área tem o mesmo tamanho da área em que os eletrodos foram expostos nos experimentos eletroquímicos. Dessa forma, a rugosidade superficial dos revestimentos não é demasiada, em se tratando do tamanho da área geométrica analisada nos recobrimentos.

A **Tabela 5** apresenta alguns parâmetros de rugosidade superficial dos revestimentos para cada eletrodo. Os valores da rugosidade média aritmética das alturas da superfície (R_a) e a rugosidade media quadrática das alturas da superfície (R_q) são relacionados com o desvio médio absoluto das irregularidades da rugosidade em uma linha horizontal e a medida do desvio padrão das alturas da superfície, respectivamente. Portanto, estes parâmetros fornecem informações sobre a frequência de aparecimento das irregularidades dos revestimentos.

Maiores valores de R_a e R_q foram encontrados para os eletrodos B200 e B400. Já os eletrodos B600, B800 e B1000 apresentaram menor rugosidade superficial, o que claramente é uma indicação de que a espessura dos revestimentos influencia na rugosidade destes revestimentos.

Figura 21. Imagens obtidas por perfilometria óptica dos revestimentos PANI/PVC 1/1; (a) B200, (b) B400, (c) B600, (d) B800 e (e) B1000.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5. Parâmetros de rugosidade superficial dos revestimentos PANI/PVC 1/1 obtidos por perfilometria óptica.

Eletrodo	B200	B400	B600	B800	B1000
Ra (µm)	0,730	0,671	0,379	0,505	0,395
Rq (µm)	0,968	0,847	0,471	0,635	0,494

Fonte: Autoria própria.

5.3. Potencial de circuito aberto dos revestimentos PANI/PVC 1/1

A **Figura 22** mostra a variação dos valores de potencial de circuito aberto (PCA) durante 360 h de exposição dos eletrodos, em solução de NaCl 3,5%, a fim de atingir a estabilidade do potencial em cada amostra.

Entre os valores de PCA para os eletrodos utilizados neste trabalho, foram observados potenciais menos negativos para os eletrodos B600, B800 e B1000 - o que indica que estes são mais eficientes na proteção da corrosão da liga de alumínio.

Os revestimentos que levaram a maior proteção apresentaram potenciais de circuito aberto deslocados para a região anódica, em um curto período de exposição, seguido pelo decréscimo exponencial dos potenciais até 48 h.

Em geral, todos os eletrodos mostraram potenciais deslocados para a região anódica após 48 h de exposição, o que sugere ter ocorrido o crescimento de uma camada de óxido passivo entre o revestimento e o substrato.

Os eletrodos com revestimentos mais finos (ex. B200 e B400) apresentaram potenciais de circuito aberto iniciados em menores valores, quando comparados aos demais eletrodos. Isto se deu devido à espessura destes revestimentos terem sido menores - o que facilitou a transferência de carga entre o alumínio e o meio corrosivo, em um processo de oxidação caracterizado pela fácil difusão do eletrólito, pela pequena espessura e alta rugosidade superficial dos revestimentos.

Figura 22. Potencial de circuito aberto (PCA) dos eletrodos revestidos pela blenda PANI/PVC 1/1.

Fonte: Autoria própria.

5.4. Impedância dos revestimentos da blenda PANI/PVC 1/1

Para melhor entender o sistema físico relativo ao uso dos revestimentos baseados na blenda PANI/PVC 1/1, para proteção da corrosão, os eletrodos com revestimentos de diferentes espessuras foram submetidos a medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) por até 15 dias de exposição em solução de NaCl 3,5%.

A **Figura 23** apresenta os diagramas de Nyquist obtidos das medidas de EIE dos eletrodos revestidos pela blenda. O aspecto visual das curvas de Nyquist indica que os eletrodos, com espessura variável, possuem comportamentos diferenciados em certos aspectos.

Os recobrimentos formados a partir de baixos volumes da solução blenda/NMP, ou seja, os revestimentos com baixos valores de espessura (B200 e B400) exibem ambos os comportamentos, capacitivo e difusional.

O aparente semicírculo capacitivo é composto por dois semicírculos, parcialmente superpostos, e isto ocorre porque estes processos possuem semelhantes

constantes de tempo. Estes semicírculos são representados por; *i*) uma resistência de poro no revestimento, *ii*) capacitância do revestimento, *iii*) resistência à transferência de carga na interface revestimento/substrato e *iv*) elemento de fase constante representando a capacitância da dupla camada elétrica na interface revestimento/camada de óxido. Finalmente, o comportamento difusional, que é associado à facilidade com que o eletrólito permeia a camada de óxido formado sobre a liga de alumínio.

Observou-se que o efeito de difusão diminuiu com o aumento da espessura dos revestimentos, porque estes eletrodos atuam também como barreira física para retenção de espécies corrosivas. A diminuição do comportamento difusional ocorre simultaneamente ao aumento no comportamento capacitivo - o que torna a espessura do revestimento mais efetiva na proteção da corrosão da liga de alumínio.

As curvas de Nyquist, observadas na **Figura 23**, foram analisadas por um circuito elétrico equivalente, que consiste em simular o modelo físico do sistema. O circuito equivalente aplicado às curvas de Nyquist, das amostras recobertas pela blenda PANI/PVC 1/1, é similar ao apresentado na **Figura 10** e possui os mesmos componentes elétricos indicados na seção 4.5.

Figura 23. (a-e) Diagramas de Nyquist da liga de alumínio AA7075-T6 revestida pela blenda PANI/PVC 1/1 com aplicação de diferentes volumes da solução blenda/NMP, sendo os eletrodos expostos em solução de NaCl 3,5% em diferentes tempos. Em (f) é apresentada um comparação do comportamento dos diferentes eletrodos após 15 dias de exposição na solução corrosiva. A linha vermelha representa o ajuste aos resultados experimentais.

Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 24** são apresentados os valores correspondentes aos principais componentes do circuito equivalente sendo eles: a capacitância do revestimento (C_c), a resistência de poro (R_{pore}) e a resistência à transferência de carga (R_{ct}). Adicionalmente, é fornecido o valor da resistência de polarização (R_p).

A ordem de grandeza obtida para todos os eletrodos, no que se refere aos valores de C_c no tempo de exposição de até 15 dias, foi de $10^{-9} \text{ F cm}^{-2}$, sugerindo que há baixa absorção de água pelo revestimento da blenda PANI/PVC 1/1 e, conseqüentemente, o revestimento possui baixa porosidade [85].

Os valores de C_c após 360 h de exposição foram menores para os eletrodos B800 e B1000. Estes eletrodos apresentavam maior espessura, portanto, foram mais eficientes em atuar como barreira física e de proteção da corrosão.

Mansfeld observou que a C_c é menor nos primeiros dias de exposição e sugeriu que um aumento nos valores de C_c , em um curto período de exposição, é devido à absorção de água pelo revestimento [74].

Em sistemas com aplicação de revestimentos poliméricos, o aumento da absorção de água é acompanhando de mudanças nos valores de capacitância. Entretanto, se a água é absorvida em pequenas quantidades, a capacitância não aumenta significativamente com o tempo de exposição.

Como pode ser observado na **Figura 24a**, não houve mudanças consideráveis nos valores de capacitância para os eletrodos, o que é uma evidência de baixa absorção de água e sugere que a resistência de poro seja alta nos revestimentos formados pela blenda PANI/PVC 1/1. Por outro lado, revestimentos com menores valores de C_c permitem que ocorra a formação de uma camada protetora de óxido, mais eficientemente, quando o revestimento possui caráter redox - como é o caso da PANI [86].

Os revestimentos com baixas espessuras (B200, B400 e B600) tiveram valores de C_c um pouco maior que os demais revestimentos e estabilizaram a C_c em valores mais altos, o que indica uma maior absorção de água por estes revestimentos.

Como mencionamos anteriormente, o aumento da absorção de água acontece em revestimentos que possuem poros, rachaduras ou outros defeitos superficiais. A ausência destes defeitos significa que existe uma maior resistência à difusão ou resistência de poros, que favorece uma maior proteção da corrosão.

Os valores de R_{pore} estão apresentados na **Figura 24b** e eles, inicialmente, diminuíram com o tempo de exposição, devido ao aumento dos poros. É observado que os valores iniciais de R_{pore} mudam significativamente com o tempo de exposição no meio, até atingir estabilidade.

Morsch *et al.* tem indicado que a absorção localizada de água pelo revestimento polimérico pode levar à formação de canais, e através destes pode ocorrer o transporte de íons [87]. Os valores de C_c e R_{pore} foram estáveis após 168 h, para todos dos eletrodos, o que é um indicativo de que o tamanho dos poros e canais na blenda PANI/PVC não aumentam após longos períodos de exposição. Além disso, os eletrodos B600, B800 e B1000 são praticamente livres de poros ou quaisquer outros defeitos, porque possuem elevados valores de R_{pore} mesmo após 6 h de exposição.

A **Figura 24c** indica que os valores de R_{ct} diminuíram sistematicamente com o tempo de exposição no ambiente corrosivo de forma semelhante ao que ocorreu com os valores de R_{pore} .

Foram observadas diferenças significativas entre os valores de R_{ct} entre os diferentes eletrodos, principalmente, no que tange o uso dos eletrodos B200 e B1000, que apresentaram, respectivamente, menor e maior valor de R_{ct} .

O menor valor de R_{ct} para o eletrodo B200 está associado à menor espessura deste revestimento. Com isso, ocorre transferência de carga da liga para a redução das espécies eletrolíticas, com maior facilidade. Por outro lado, o eletrodo B1000 exibiu um perfil com baixa difusão, o que contribuiu para uma maior resistência à transferência de carga.

A R_p é a soma dos valores de R_{pore} e R_{ct} e está apresentada na **Figura 24d**. Os eletrodos com maiores espessuras tiveram valores mais elevados de R_p . Em oposição, os eletrodos com menores espessuras, apresentaram menores valores de R_p . Os valores de R_p aumentaram com o acréscimo no volume da solução blenda/NMP utilizada na fabricação dos eletrodos, o que, como já mencionado, está ligado ao aumento da espessura dos revestimentos.

Neste trabalho, o crescimento da fina camada de PVC sobre os domínios de PANI, ocorreu durante o processo de secagem da tinta. Quando os domínios de PANI, que contém poros, são recobertos pela camada de PVC, o eletrólito encontra, literalmente, um obstáculo à sua difusão no revestimento e, conseqüentemente, maior proteção da corrosão é obtida neste sistema.

Na **Figura 24d** é observado um comportamento diferenciado nos valores de R_p para os eletrodos B200 e B400 após 168 e 360 h. Este comportamento, não significa que houve proteção da corrosão, apesar do aumento nos valores de R_p . É provável ter ocorrido, neste caso, um aumento da corrosão em intervalos mais curtos de exposição e com isso formou-se uma concentração elevada de espécies oxidadas, que, fracamente adsorvidas na superfície da liga de alumínio, ficaram retidas na interface entre o revestimento e a liga. Dessa forma, a chegada de novas espécies oxidantes até a superfície da liga fica limitada ao processo de difusão do eletrólito por este ambiente. Adicionalmente, este processo facilita a ocorrência de delaminação da blenda.

A **Tabela 6** sumariza outros componentes utilizados no circuito equivalente. O parâmetro n_{diff} é importante indicativo de que há difusão eletrolítica, e dá suporte à explicação de como os eletrodos atingem certos valores de R_p . Quanto mais próximo for o valor de n_{diff} de 1, mais fortemente o sistema será dirigido por um comportamento de difusão.

Embora a blenda PANI/PVC 1/1 promova uma eficiente proteção da corrosão, principalmente devido à baixa absorção de água, o desempenho na proteção se deve essencialmente em função do arranjo morfológico dos domínios da PANI e do PVC dentro do revestimento.

Figura 24. Dados extraídos do *fitting* das curvas de Nyquist pelo circuito equivalente, em que a blenda PANI/PVC 1/1 foi utilizada como recobrimento em diferentes espessuras, sendo os eletrodos expostos em solução de NaCl 3,5% por até 360 h; **(a)** capacitância do revestimento, **(b)** resistência de poro, **(c)** resistência à transferência de carga e **(d)** resistência de polarização.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6. Parâmetros extraídos do *fitting* pelo circuito equivalente para os eletrodos recobertos pela blenda PANI/PVC 1/1.

Eletrodo	Tempo de exposição	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$\text{CPE}_{dl(c o)} / Y_0$ ($\text{s}^n \Omega^{-1} \times 10^{-9}$)	$n_{c a}$	CPE_{diff} / Y_0 ($\text{s}^n \Omega^{-1} \times 10^{-6}$)	n_{diff}
B200	6 h	356	13,5	0,66	0,70	0,52
B400		512	7,6	0,73	1,39	0,75
B600		639	3,6	0,82	1,12	0,80
B800		708	2,3	0,78	1,05	0,09
B1000		606	2,0	0,64	0,13	0 ($\infty\%$)
B200	12 h	356	13,5	0,65	0,54	0,48
B400		496	8,4	0,75	0,99	0,66
B600		643	3,7	0,82	0,85	0,65
B800		664	2,2	0,85	0,28	0,53
B1000		596	2,3	0,65	0,16	0 ($\infty\%$)
B200	24 h	351	16,3	0,61	0,44	0,43
B400		495	10,3	0,70	0,62	0,55
B600		579	6,0	0,73	1,79	0,86
B800		670	2,5	0,83	0,33	0,53
B1000		568	2,1	0,71	0,42	0,01
B200	48 h	346	94,0	0,17	0,07	0,47
B400		475	10,9	0,67	0,38	0,48
B600		585	11,5	0,61	3,47	0,69
B800		715	3,9	0,84	0,22	0,37
B1000		567	2,4	0,70	0,49	0,03
B200	168 h	341	59,6	0,21	0,05	0,41
B400		547	12,5	0,65	0,55	0,59
B600		581	12,6	0,68	1,38	0,59
B800		631	4,2	0,71	0,87	0,71
B1000		580	2,0	0,68	0,27	0,04
B200	360 h	347	46,4	0,20	0,05	0,36
B400		472	13,6	0,49	0,13	0,34
B600		509	13,6	0,63	3,15	0,92
B800		616	3,2	0,84	0,18	0,34
B1000		558	2,1	0,67	0,38	0,04

Fonte: Autoria própria.

5.5. Curvas de polarização linear da blenda na proteção da liga AA7075-T6

Os testes de polarização linear foram feitos para fornecer informações acerca da resistência à corrosão dos eletrodos com revestimentos de várias espessuras. A **Figura 25** mostra as curvas de polarização linear do substrato recoberto pela blenda PANI/PVC 1/1 após 24 e 48 h de exposição na solução de NaCl 3,5%.

Os resultados obtidos por esta análise mostraram que os eletrodos com maior espessura, tais como B800 e B1000 ($22,6 \pm 0,64$ e $26,3 \pm 0,95$ μm , respectivamente), possuem potencial de corrosão mais deslocado para a região anódica (E_{corr}) e baixa densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) quando comparado aos demais eletrodos.

Os eletrodos com revestimentos mais finos exibiram um deslocamento das curvas de polarização para maiores valores de j_{corr} . Estes valores tiveram dependência com a espessura dos revestimentos, sendo observada menor densidade de corrente para os eletrodos com maior espessura.

A **Tabela 7** sumariza alguns parâmetros tais como E_{corr} , j_{corr} , beta anódico (β_a), beta catódico (β_c) e resistência de polarização (R_{pol}) para os eletrodos da blenda PANI/PVC 1/1. Os valores de R_{pol} foram obtidos pela equação de Stern-Geary. Nesta tabela, os eletrodos exibiram um decréscimo nos valores da j_{corr} com o aumento no tempo de exposição de 24 para 48 h. Isto demonstra que ocorreu a formação de uma camada de óxido protetora na interface revestimento/liga de alumínio. Portanto, o aumento na resistência à corrosão é notado quando os valores de R_{pol} aumentam com o tempo de exposição no meio corrosivo, o que reforça a ideia de que este tipo de revestimento é relevante para proteger ligas de alumínio.

Figura 25. Curvas de polarização linear dos eletrodos recobertos pela blenda PANI/PVC 1/1 com diferentes espessuras e expostos em solução de NaCl 3,5% após (a) 24 h e (b) 48 h.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7. Resultados obtidos pela extrapolação de Tafel das medidas de polarização linear.

Eletrodo	Tempo de exposição	E_{corr} / mV	$j_{corr} / \text{A cm}^{-2}$	$\beta_a / \text{V dec}^{-1}$	$\beta_c / \text{V dec}^{-1}$	$R_{pol} / \Omega \text{ cm}^2$
B200	24 h	-0,62	$3,0 \times 10^{-9}$	0,12	0,48	$1,4 \times 10^7$
B400		-0,51	$2,1 \times 10^{-9}$	0,25	0,17	$2,1 \times 10^7$
B600		-0,36	$1,1 \times 10^{-9}$	0,18	0,16	$3,2 \times 10^7$
B800		-0,26	$4,7 \times 10^{-10}$	0,19	0,15	$7,8 \times 10^7$
B1000		-0,23	$7,4 \times 10^{-11}$	0,18	0,16	$4,9 \times 10^8$
B200	48 h	-0,58	$1,4 \times 10^{-9}$	0,10	0,13	$1,8 \times 10^7$
B400		-0,50	$3,9 \times 10^{-10}$	0,12	0,11	$6,5 \times 10^7$
B600		-0,43	$3,6 \times 10^{-10}$	0,11	0,16	$8,1 \times 10^7$
B800		-0,36	$7,1 \times 10^{-11}$	0,15	0,08	$3,3 \times 10^8$
B1000		-0,24	$5,5 \times 10^{-11}$	0,11	0,10	$4,1 \times 10^8$

Fonte: Autoria própria.

6. CONCLUSÕES

Os revestimentos de polianilina, com espessura controlada, foram depositados sobre a superfície da liga de alumínio AA7075-T6, sendo utilizado o polímero no estado de oxidação base esmeraldina.

Os revestimentos de PANI com espessuras intermediárias tiveram menor rugosidade, maiores ângulos de contato e exibiram melhor desempenho na proteção da corrosão. Isto foi observado com os revestimentos formados pela deposição de 600 e 800 μL da solução PANI/NMP.

Por outro lado, os revestimentos de PANI mais finos e os mais espessos tiveram maior rugosidade superficial, menores valores de ângulo de contato e exibiram menor resistência à corrosão. Portanto, a rugosidade dos revestimentos foi um parâmetro que influenciou, diretamente, no desempenho de proteção da corrosão.

Adicionalmente, o método de deposição da tinta utilizado neste trabalho, e a variação da espessura dos revestimentos influenciaram, diretamente, nos valores de rugosidade observados nestes eletrodos. De forma que, o controle na fabricação dos revestimentos de PANI com o propósito de usar estes materiais na proteção da corrosão requer que os revestimentos tenham baixos valores de rugosidade e homogeneidade. Estes parâmetros são importantes e podem ser aplicado inclusive quando a PANI for usada para proteger outros metais e ligas.

Os revestimentos de PANI analisados por MEV não exibiram rachaduras ou buracos após exposição na solução corrosiva, indicando que são estáveis, aderentes e protetores da liga de alumínio AA7075-T6.

Quando os revestimentos de PANI foram analisados por AFM, a superfície exibiu poros que podem facilitar a difusão da água e que carrega os eletrólitos que

promovem a corrosão da liga de alumínio na interface revestimento/substrato e, portanto, culmina no decréscimo da proteção da corrosão.

Os revestimentos puros de PVC podem sofrer delaminação com facilidade, tal como observamos em testes preliminares da aplicação deste revestimento, por isso seu uso independente não leva à proteção da corrosão.

Por outro lado, o uso da mistura da PANI com o PVC torna possível obter revestimentos melhorados em termos da ausência de poros e uma boa disposição dos domínios da PANI em relação ao PVC na blenda. Portanto, na blenda o PVC atua como recobrimento dos domínios de PANI, promovendo uma diminuição na difusão do eletrólito para dentro do revestimento.

A blenda PANI/PVC 1/1 mostrou ser mais eficiente na proteção da corrosão, quando comparada à PANI, sendo encontrados melhores resultados eletroquímicos para os eletrodos com espessuras de $26,3 \pm 0,9 \mu\text{m}$.

Os revestimentos PANI/PVC 1/1 com maiores espessuras (B600, B800 e B1000) tiveram menores valores de rugosidade, o que, obviamente, é importante porque diminui a área superficial de contato do eletrólito com o revestimento.

Pelas medidas de impedância, observou-se que os eletrodos com baixa rugosidade tiveram menor absorção de água e apresentaram altas resistências de poro e de transferência de carga.

As medidas de polarização linear mostraram que ocorre a formação de uma camada de óxido com o aumento na resistência de polarização, ao mesmo tempo em que é aumentado o tempo de exposição dos eletrodos no meio corrosivo.

REFERÊNCIAS

- [1] DURSUN, T.; SOUTIS, C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. **Materials & Design**, v. 56, p. 862-871, 2014.
- [2] MILLER, W.S.; ZHUANG, L.; BOTTEMA, J.; WITTEBROOD, A.J.; DE SMET, P.; HASZLER, A.; VIEREGGE, A. Recent development in aluminium alloys for the automotive industry. **Materials Science and Engineering: A**, v. 280, p. 37-49, 2000.
- [3] RODIČ, P.; ISKRA, J.; MILOŠEV, I. Study of a sol–gel process in the preparation of hybrid coatings for corrosion protection using FTIR and ¹H NMR methods. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 396–397, p. 25-35, 2014.
- [4] STARKE, E.A.; STALEY, J.T. Application of modern aluminum alloys to aircraft. **Progress in Aerospace Sciences**, v. 32, p. 131-172, 1996.
- [5] ABREU, C.M.; CRISTÓBAL, M.J.; FIGUEROA, R.; PENA, G. Influence of molybdenum ion implantation on the localized corrosion resistance of a high strength aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 54, p. 143-152, 2012.
- [6] RAMGOPAL, T.; GOUMA, P.I.; FRANKEL, G.S. Role of grain-boundary precipitates and solute-depleted zone on the intergranular corrosion of aluminum alloy 7150. **Corrosion**, v. 58, p. 687-697, 2002.
- [7] MENG, Q.; FRANKEL, G.S. Effect of Cu content on corrosion behavior of 7xxx series aluminum alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, p. B271-B283, 2004.
- [8] TWITE, R.L.; BIERWAGEN, G.P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 33, p. 91-100, 1998.
- [9] YAN, M.; VETTER, C.A.; GELLING, V.J. Corrosion inhibition performance of polypyrrole Al flake composite coatings for Al alloys. **Corrosion Science**, v. 70, p. 37-45, 2013.

- [10] PENG, C.-W.; CHANG, K.-C.; WENG, C.-J.; LAI, M.-C.; HSU, C.-H.; HSU, S.-C.; HSU, Y.-Y.; HUNG, W.-I.; WEI, Y.; YEH, J.-M. Nano-casting technique to prepare polyaniline surface with biomimetic superhydrophobic structures for anticorrosion application. **Electrochimica Acta**, v. 95, p. 192-199, 2013.
- [11] AHMAD, N.; MACDIARMID, A.G. Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 78, p. 103-110, 1996.
- [12] SPINKS, G.M.; DOMINIS, A.J.; WALLACE, G.G.; TALLMAN, D.E. Electroactive conducting polymers for corrosion control - Part 2. Ferrous metals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, p. 85-100, 2002.
- [13] KINLEN, P.J.; SILVERMAN, D.C.; JEFFREYS, C.R. Corrosion protection using polyaniline coating formulations. **Synthetic Metals**, v. 85, p. 1327-1332, 1997.
- [14] KRALJIC, M.; MANDIC, Z.; DUIC, L. Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings. **Corrosion Science**, v. 45, p. 181-198, 2003.
- [15] DESHPANDE, P.P.; JADHAV, N.G.; GELLING, V.J.; SAZOU, D. Conducting polymers for corrosion protection: a review. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 11, p. 473-494, 2014.
- [16] MONTEMOR, M.F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 17-37, 2014.
- [17] DE SOUZA, S. Smart coating based on polyaniline acrylic blend for corrosion protection of different metals. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 7574-7581, 2007.
- [18] MIRMOHSENI, A.; OLADEGARAGOZE, A. Anti-corrosive properties of polyaniline coating on iron. **Synthetic Metals**, v. 114, p. 105-108, 2000.
- [19] SAMUI, A.B.; PATANKAR, A.S.; RANGARAJAN, J.; DEB, P.C. Study of polyaniline containing paint for corrosion prevention. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, p. 1-7, 2003.

- [20] KAMARAJ, K.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G. Electropolymerised polyaniline films on AA 7075 alloy and its corrosion protection performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 67-73, 2009.
- [21] ARAUJO, W.S.; MARGARIT, I.C.P.; FERREIRA, M.; MATTOS, O.R.; DE LIMA-NETO, P. Undoped polyaniline anticorrosive properties. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 1307-1312, 2001.
- [22] ZHANG, Y.; SHAO, Y.; ZHANG, T.; MENG, G.; WANG, F. High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 804-811, 2013.
- [23] CHEN, F.; LIU, P. Conducting polyaniline nanoparticles and their dispersion for waterborne corrosion protection coatings. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p. 2694-2702, 2011.
- [24] BANDEIRA, R.M.; VAN DRUNEN, J.; GARCIA, A.C.; TREMILIOSI-FILHO, G. Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 215-224, 2017.
- [25] VIEIRA, N.C.S.; FIGUEIREDO, A.; FERNANDES, E.G.R.; GUIMARAES, F.E.G.; ZUCOLOTTI, V. Nanostructured polyaniline thin films as urea-sensing membranes in field-effect devices. **Synthetic Metals**, v. 175, p. 108-111, 2013.
- [26] GAVRILOV, N.; PASTI, I.A.; MITRIC, M.; TRAVAS-SEJDIC, J.; CIRIC-MARJANOVIC, G.; MENTUS, S.V. Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on polyaniline-derived nitrogen-doped carbon nanoparticle surfaces in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 220, p. 306-316, 2012.
- [27] DE CASTRO, R.K.; ARAUJO, J.R.; VALASKI, R.; COSTA, L.O.O.; ARCHANJO, B.S.; FRAGNEAUD, B.; CREMONA, M.; ACHETE, C.A. New transfer method of CVD-grown graphene using a flexible, transparent and conductive polyaniline-rubber thin film for organic electronic applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 509-518, 2015.

- [28] GAO, X.Z.; LIU, H.J.; CHENG, F.; CHEN, Y. Thermoresponsive polyaniline nanoparticles: Preparation, characterization, and their potential application in waterborne anticorrosion coatings. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 682-691, 2016.
- [29] SANTOS, L.H.E.; BRANCO, J.S.C.; GUIMARÃES, I.S.; MOTHEO, A.J. Synthesis in phytic acid medium and application as anticorrosive coatings of polyaniline-based materials. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 26-31, 2015.
- [30] PAGOTTO, J.F.; RECIO, F.J.; MOTHEO, A.J.; HERRASTI, P. Multilayers of PANi/n-TiO₂ and PANi on carbon steel and welded carbon steel for corrosion protection. **Surface and Coatings Technology**, v. 289, p. 23-28, 2016.
- [31] LI, Y.; LI, Z.; ZHENG, F. Polyaniline/silver/cerium nitrate ternary composite: Synthesis, characterization and enhanced electrochemical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, p. 1-7, 2015.
- [32] ABDULLA, S.; MATHEW, T.L.; PULLITHADATHIL, B. Highly sensitive, room temperature gas sensor based on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) nanocomposite for trace-level ammonia detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 1523-1534, 2015.
- [33] WEI, P.; FAN, M.Q.; CHEN, H.C.; YANG, X.R.; WU, H.M.; CHEN, J.; LI, T.; ZENG, L.W.; LI, C.M.; JU, Q.J.; CHEN, D.; TIAN, G.L.; LV, C.J. Enhanced cycle performance of hollow polyaniline sphere/sulfur composite in comparison with pure sulfur for lithium–sulfur batteries. **Renewable Energy**, v. 86, p. 148-153, 2016.
- [34] ARMELIN, E.; ALEMAN, C.; IRIBARREN, J.I. Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, p. 88-93, 2009.
- [35] BAGHERZADEH, M.R.; MAHDAVI, F.; GHASEMI, M.; SHARIATPANAH, H.; FARIDI, H.R. Using nanoemeraldine salt-polyaniline for preparation of a new anticorrosive water-based epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, p. 319-322, 2010.

[36] CONROY, K.G.; BRESLIN, C.B. The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties.

Electrochimica Acta, v. 48, p. 721-732, 2003.

[37] SHABANI-NOOSHABADI, M.; GHOREISHI, S.M.; BEHPOUR, M.

Electropolymerized polyaniline coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 6989-6995, 2009.

[38] SATHIYANARAYANAN, S.; AZIM, S.S.; VENKATACHARI, G. A new

corrosion protection coating with polyaniline–TiO₂ composite for steel. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 2068-2074, 2007.

[39] HOSSEINI, M.G.; JAFARI, M.; NAJJAR, R. Effect of polyaniline–

montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 280-286, 2011.

[40] SHAO, Y.; HUANG, H.; ZHANG, T.; MENG, G.; WANG, F. Corrosion

protection of Mg-5Li alloy with epoxy coatings containing polyaniline. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2906-2915, 2009.

[41] DESHPANDE, P.; JADHAV, N.; GELLING, V.; SAZOU, D. Conducting

polymers for corrosion protection: a review. **Journal of Coatings Technology & Research**, v. 11, p. 473-494, 2014.

[42] EPSTEIN, A.J.; SMALLFIELD, J.A.O.; GUAN, H.; FAHLMAN, M. Corrosion

protection of aluminum and aluminum alloys by polyanilines: A potentiodynamic and photoelectron spectroscopy study. **Synthetic Metals**, v. 102, p. 1374-1376, 1999.

[43] KAMARAJ, K.; KARPAKAM, V.; SATHIYANARAYANAN, S.;

VENKATACHARI, G. Electrosynthesis of polyaniline film on AA 7075 alloy and its corrosion protection ability. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, p. C102-C109, 2010.

- [44] SCHEM, M.; SCHMIDT, T.; GERWANN, J.; WITTMAR, M.; VEITH, M.; THOMPSON, G.E.; MOLCHAN, I.S.; HASHIMOTO, T.; SKELDON, P.; PHANI, A.R.; SANTUCCI, S.; ZHELUDKEVICH, M.L. CeO₂-filled sol–gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2304-2315, 2009.
- [45] KAMARAJ, K.; SATHIYANARAYANAN, S.; MUTHUKRISHNAN, S.; VENKATACHARI, G. Corrosion protection of iron by benzoate doped polyaniline containing coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 460-465, 2009.
- [46] MORAES, S.R.; HUERTA-VILCA, D.; MOTHEO, A.J. Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, p. 28-33, 2003.
- [47] LU, W.-K.; ELSENBÄUMER, R.L.; WESSLING, B. Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 71, p. 2163-2166, 1995.
- [48] BURON, C.C.; LAKARD, B.; MONNIN, A.F.; MOUTARLIER, V.; LAKARD, S. Elaboration and characterization of polyaniline films electrodeposited on tin oxides. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 2162-2169, 2011.
- [49] MARTINS, N.C.T.; MOURA E SILVA, T.; MONTEMOR, M.F.; FERNANDES, J.C.S.; FERREIRA, M.G.S. Polyaniline coatings on aluminium alloy 6061-T6: Electrosynthesis and characterization. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3580-3588, 2010.
- [50] ZHAO, Y.Y.; ZHANG, Z.M.; YU, L.M. Corrosion protection of carbon steel by electrospun film containing polyaniline microfibers. **Reactive & Functional Polymers**, v. 102, p. 20-26, 2016.
- [51] CUTTONE, L.D.C.; CRISTINI, S.I.; TRUEBA, M.; TRASATTI, S.P. Electrochemical investigation of polyaniline blends on galvanized steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 96, p. 65-79, 2016.
- [52] ZHAO, Y.; ZHANG, Z.; YU, L.; TANG, Q. Electrospinning of polyaniline microfibers for anticorrosion coatings: An avenue of enhancing anticorrosion behaviors. **Synthetic Metals**, v. 212, p. 84-90, 2016.

- [53] TALO, A.; PASSINIEMI, P.; FORSÉN, O.; YLÄSAARI, S. Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties. **Synthetic Metals**, v. 85, p. 1333-1334, 1997.
- [54] JAFARZADEH, S.; CLAEISSON, P.M.; SUNDELL, P.-E.; TYRODE, E.; PAN, J. Active corrosion protection by conductive composites of polyaniline in a UV-cured polyester acrylate coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 90, p. 154-162, 2016.
- [55] DA SILVA, J.E.P.; DE TORRESI, S.I.C.; TORRESI, R.M. Polyaniline/poly(methylmethacrylate) blends for corrosion protection: The effect of passivating dopants on different metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 58, p. 33-39, 2007.
- [56] JAFARZADEH, S.; ADHIKARI, A.; SUNDALL, P.-E.; PAN, J. Study of PANI-MeSA conducting polymer dispersed in UV-curing polyester acrylate on galvanized steel as corrosion protection coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, p. 108-115, 2011.
- [57] BANDEIRA, R.M.; VAN DRUNEN, J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; DOS SANTOS JÚNIOR, J.R.; DE MATOS, J.M.E. Polyaniline/polyvinyl chloride blended coatings for the corrosion protection of carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 106, p. 50-59, 2017.
- [58] SANTOS, J.R.; MATTOSO, L.H.C.; MOTHEO, A.J. Investigation of corrosion protection of steel by polyaniline films. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 309-313, 1998.
- [59] THE INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 25178-2:2012 specifies terms, definitions and parameters for the determination of surface texture by areal methods**, 2016. Disponível em: <
http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=42785>. Acesso em: 10 jan 2016.
- [60] YANG, D.; MATTES, B.R. Polyaniline emeraldine base in N-methyl-2-pyrrolidinone containing secondary amine additives: B. Characterization of solutions and thin films. **Synthetic Metals**, v. 129, p. 249-260, 2002.

- [61] WANG, P.-C.; MACDIARMID, A.G. Vapor phase secondary doping of polyaniline (emeraldine salt) thin films with o-chlorophenol investigated by UV–VIS–NIR: Effects of primary dopants, substrate surfaces, and pre-treatments of organic vapors. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, p. 201-207, 2008.
- [62] MALINAUSKAS, A.; HOLZE, R. A UV-vis spectroelectrochemical study of redox reactions of solution species at a polyaniline electrode in the conducting and the reduced state1. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 461, p. 184-193, 1999.
- [63] GOLRU, S.S.; ATTAR, M.M.; RAMEZANZADEH, B. Effects of different surface cleaning procedures on the superficial morphology and the adhesive strength of epoxy coating on aluminium alloy 1050. **Progress in Organic Coatings**, v. 87, p. 52-60, 2015.
- [64] ZHENG, S.X.; LI, J.H. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 54, p. 174-187, 2010.
- [65] JADHAV, N.; VETTER, C.A.; GELLING, V.J. The effect of polymer morphology on the performance of a corrosion inhibiting polypyrrole/aluminum flake composite pigment. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 28-43, 2013.
- [66] GADELMAWLA, E.S.; KOURA, M.M.; MAKSOUD, T.M.A.; ELEWA, I.M.; SOLIMAN, H.H. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, p. 133-145, 2002.
- [67] KUMAR, P.V.; REDDY, G.M.; RAO, K.S. Microstructure, mechanical and corrosion behavior of high strength AA7075 aluminium alloy friction stir welds – Effect of post weld heat treatment. **Defence Technology**, v. 11, p. 362-369, 2015.
- [68] ANDREATTA, F.; TERRYN, H.; DE WIT, J.H.W. Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2851-2862, 2004.
- [69] YOUNIS, A.A.; ENSINGER, W.; EL-SABBAH, M.M.B.; HOLZE, R. Corrosion protection of pure aluminium and aluminium alloy (AA7075) in salt solution with silane-based sol–gel coatings. **Materials and Corrosion**, v. 64, p. 276-283, 2013.

- [70] ANDREATTA, F.; LOHRENGEL, M.M.; TERRY, H.; DE WIT, J.H.W. Electrochemical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3239-3247, 2003.
- [71] YOUNIS, A.A.; EL-SABBAH, M.M.B.; HOLZE, R. The effect of chloride concentration and pH on pitting corrosion of AA7075 aluminum alloy coated with phenyltrimethoxysilane. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, p. 1033-1040, 2012.
- [72] BONORA, P.L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 1073-1082, 1996.
- [73] POPOVA, A.; CHRISTOV, M. Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds. **Corrosion Science**, v. 48, p. 3208-3221, 2006.
- [74] MANSFELD, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 187-202, 1995.
- [75] MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, v. 47, p. 3202-3215, 2005.
- [76] CHANDRAKANTHI, N.; CAREEM, M.A. Thermal stability of polyaniline. **Polymer Bulletin**, v. 44, p. 101-108, 2000.
- [77] STEJSKAL, J.; TRCHOVA, M. Aniline oligomers versus polyaniline. **Polymer International**, v. 61, p. 240-251, 2012.
- [78] JAFARZADEH, S.; THORMANN, E.; RÖNNEVALL, T.; ADHIKARI, A.; SUNDELL, P.-E.; PAN, J.; CLAESSEN, P.M. Toward homogeneous nanostructured polyaniline/resin blends. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p. 1681-1691, 2011.

- [79] MISHRA, S.B.; MISHRA, A.K.; KAUSHIK, N.K.; KHAN, M.A. Study of performance properties of lignin-based polyblends with polyvinyl chloride. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 183, p. 273-276, 2007.
- [80] SOUZA, M.L.D.; CORIO, P.; TEMPERINI, M.L.A.; TEMPERINI, J.A. Aplicação de espectroscopias raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável. **Química Nova**, v. 32, p. 1452-1456, 2009.
- [81] GONÇALVES, G.S.; BALDISSERA, A.F.; RODRIGUES JR, L.F.; MARTINI, E.M.A.; FERREIRA, C.A. Alkyd coatings containing polyanilines for corrosion protection of mild steel. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 313-323, 2011.
- [82] HUERTA-VILCA, D.; MORAES, S.R.; MOTHEO, A.J. Electrosynthesized polyaniline for the corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 52-58, 2003.
- [83] HU, T.; SHI, H.; FAN, S.; LIU, F.; HAN, E.-H. Cerium tartrate as a pigment in epoxy coatings for corrosion protection of AA 2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, v. 105, p. 123-131, 2017.
- [84] KORZHENKO, A.A.; SHAPOVAL, G.S.; PUD, A.A. Investigation of processes occurring at the metal/polymer coating/electrolyte interface. **The Journal of Adhesion**, v. 71, p. 55-80, 1999.
- [85] GUPTA, G.; BIRBILIS, N.; COOK, A.B.; KHANNA, A.S. Polyaniline-lignosulfonate/epoxy coating for corrosion protection of AA2024-T3. **Corrosion Science**, v. 67, p. 256-267, 2013.
- [86] POUR-ALI, S.; DEHGHANIAN, C.; KOSARI, A. Corrosion protection of the reinforcing steels in chloride-laden concrete environment through epoxy/polyaniline-camphorsulfonate nanocomposite coating. **Corrosion Science**, v. 90, p. 239-247, 2015.
- [87] MORSCH, S.; LYON, S.; GREENSMITH, P.; SMITH, S.D.; GIBBON, S.R. Mapping water uptake in organic coatings using AFM-IR. **Faraday Discussions**, v. 180, p. 527-542, 2015.